

Grundlagen zur TNT–Detektion mittels magnetischer Resonanz

Vom Fachbereich Physik
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von
Dipl.-Phys. Markus Nolte
aus Haltern am See, NRW

Referent: Prof. Dr. F. Fujara
Korreferent: Prof. Dr. N. Nestle

Tag der Einreichung: 24. 05. 2005
Tag der mündlichen Prüfung: 11. 07. 2005

Darmstadt 2005
D 17

Inhaltsverzeichnis

1	Vorwort	1
2	Motivation	3
2.1	Das Landminenproblem	3
2.2	Das humanitäre Problem	4
2.3	Historische Entwicklung	7
2.4	Landminen	8
2.5	Verwendete Sprengstoffe	11
2.6	Detektion und Räumung	12
2.6.1	Magnetische Verfahren	13
2.6.2	Elektromagnetische Verfahren	14
2.6.3	Akustische und seismische Systeme	15
2.6.4	Infrarot– und Mikrowellensensoren	15
2.6.5	Chemische und biologische Verfahren	16
2.6.6	Direkte Sprengstoffdetektionsverfahren	17
2.6.7	Strahlungsverfahren	19
2.6.8	Kombination von Sensoren	20
2.7	Stand der Forschung / Technik	21
2.8	Ziel dieser Arbeit	24
3	NMR–Theorie	25
3.1	Grundlagen der magnetischen Kernspinresonanz	25
3.2	Zeitlich veränderliche Magnetfelder	28
3.3	Elektromagnetische Wechselwirkungen	30
3.3.1	Zeeman–Hamiltonoperator	30
3.3.2	Chemische Verschiebung	31
3.3.3	Dipolare Wechselwirkung	32
3.3.4	Elektrische Quadrupolwechselwirkung	33
3.4	Quantenmechanische Betrachtung	37
3.5	Dichtematrixformalismus	38
3.6	Relaxation	40
3.6.1	Dipolare Relaxation	44

3.6.2	Korrelationsfunktionen und spektrale Dichten	46
3.6.3	Quadrupolare Relaxation	50
3.6.4	Transversale Relaxation	50
3.7	Doppelresonanz und Kreuzpolarisation	50
3.7.1	Doppelresonanz im starken Magnetfeld	51
3.7.2	Doppelresonanz im schwachen Magnetfeld	52
3.7.3	Doppelresonanz im Nullfeld	53
3.7.4	Direkte Messung	53
4	Experimentelle Aspekte	55
4.1	Aufbau eines Spektrometers	55
4.1.1	Field-Cycling-Spektrometer	58
4.2	Experimente und Pulse	60
4.2.1	Hahnsches Echo	61
4.2.2	Quadrupolares Echo	61
4.2.3	Inversion Recovery	62
4.2.4	Saturation Recovery	63
4.2.5	Pulverproben	64
5	Messergebnisse und Auswertungen	67
5.1	Probenvorstellung	67
5.1.1	Paranitrotoluol (PNT)	68
5.1.2	Trinitrotoluol (TNT)	68
5.1.3	Harnstoff (Urea)	71
5.1.4	Hexamethylenetetramin (Urotropin)	71
5.2	Probenpräparation	72
5.3	Durchgeführte Experimente	72
5.3.1	Hexamethylenetetramin (Urotropin)	73
5.3.2	Harnstoff (Urea)	83
5.3.3	Paranitrotoluol	91
5.3.4	Trinitrotoluol	98
6	Simulationen	106
6.1	Bestimmung der Quadrupolparameter	106
6.2	Polarisationstransfer	107
7	Zusammenfassung und Ausblick	108
	Glossar	109
	Literaturverzeichnis	113

„Das Minenräumen per Hand ist gleich dem Abtragen einer riesigen Sanddüne mit einem Fingerhut — das kann nicht die richtige Methode sein —, um das Bild vollständig zu machen, werden gleichzeitig ganze Lastwagenladungen hinzugeschüttet.“

Dr. Klaus Kinkel
ehemaliger deutscher Außenminister

1

Vorwort

Die Verfahren, Landminen aufzuspüren, sind vielfältig. Leider besitzen die meisten von ihnen das große Manko, dass sie nicht den Sprengstoff selbst detektieren. Praktisch eingesetzt werden fast ausschließlich Metalldetektoren. Dies wird zunehmend ungünstiger, da viele Landminen mittlerweile nur noch sehr wenig oder auch gar kein Metall mehr enthalten.

Eine solche Lücke kann die Kernquadrupolresonanz (NQR) als Verfahren der magnetischen Resonanz prinzipiell schließen. Während die NQR-basierte Detektion einer Vielzahl von Sprengstofftypen als realisiert angesehen werden kann, gilt der Nachweis reiner TNT-Minen im Nullfeld wegen der sehr kleinen Frequenzen bis heute als kaum möglich.

Um das NQR-Verfahren für Trinitrotoluol, welches in einem Großteil der Minen als einziger Sprengstoff zu finden ist, zu optimieren, wurde sich für den Einsatz von Doppelresonanzverfahren entschieden. Damit diese Verfahren möglichst effizient arbeiten, muss die Dynamik im Spinsystem des Sprengstoffs verstanden und die charakteristischen Zeiten für den Polarisationstransfer ermittelt werden.

Dies ist der Sinn und Zweck der vorliegenden Arbeit. Mit direkten und indirekten Untersuchungen von TNT im Labor mit den Methoden der Kernspinresonanz und der Kernquadrupolresonanz sollen die Grundlagen für künftige, fortführende Arbeiten gelegt werden. Neben dem Sprengstoff Trinitrotoluol wurden noch die Substanzen Hexamethylenetetramin, Harnstoff und Paranitrotoluol untersucht.

Im folgenden Kapitel wird zuerst ein Überblick über das (humanitäre) Problem der Landminen gegeben und dann auf verschiedenen Typen von Landminen und

die in ihnen verwendeten Sprengstoffe eingegangen. Der Abschnitt 2.6 stellt diverse Verfahren zur Detektion von Landminen eingehender vor und schließt mit einem Überblick über den Stand der Forschung in Bezug auf NQR-Verfahren.

Das dritte Kapitel macht mit den physikalischen Grundlagen der Kernspinresonanz und der Kernquadrupolresonanz vertraut. Quantenmechanische Wechselwirkungen werden eingeführt und ihre Verwendung zur Berechnung von Messgrößen erklärt. Ein größerer Teil des Kapitels ist der Relaxation gewidmet, da sie eine zentrale Rolle in dieser Arbeit spielt. Beendet wird das Kapitel mit der Darstellung von Doppelresonanz und Kreuzpolarisation.

Kapitel vier beschäftigt sich mit praktischen Dingen. Der Aufbau der verwendeten Spektrometer wird erläutert ebenso wie die damit durchgeführten Experimente.

Die untersuchten Substanzen selbst werden im fünften Kapitel gewürdigt. Es folgen Messungen, Auswertungen und Simulationsrechnungen für die jeweiligen Substanzen. Eine Auftrennung erschien hier nicht sinnvoll, da das weitere Vorgehen immer von der untersuchten Substanz und den bisherigen Messergebnissen abhing.

Im sechsten Kapitel findet eine kurze Vorstellung der durchgeführten Simulationen statt.

Kapitel sieben beschließt diese Arbeit mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick.

„Solange sich Landminen im Erdboden befinden, werden Menschen ihres Grundrechtes auf ein würdiges Leben beraubt sein; den Gemeinden wird die Möglichkeit vorenthalten sein, zu Wohlstand zu gelangen, und den Ländern werden die Ressourcen, die für Wiederaufbau und Entwicklung benötigt werden, fehlen.“

Kofi Annan
Generalsekretär der Vereinten Nationen

2

Motivation

In dieser Einleitung wird zuerst ein Überblick über die Minenproblematik gegeben. Es werden humanitäre Aspekte aufgeführt und verschiedene Minenarten vorgestellt. Die in Minen hauptsächlich verwendeten Sprengstoffe werden eingeführt und die Verfahren zur Detektion und Beseitigung von Minen dargestellt. Am Ende dieses Kapitels werden Arbeiten anderer Gruppen angeführt, die sich näher mit der Methode der Kernquadrupolresonanz (NQR) und evtl. der magnetischen Kernspinresonanz (NMR) beschäftigt haben, und der in dieser Arbeit gewählte Ansatz zur Verwendung der NQR in Kombination mit der NMR wird erläutert.

2.1 Das Landminenproblem

Minen wurden bzw. werden immer noch in allen Arten von Kriegen wie auch in Friedenszeiten zu verschiedenen Zwecken verwendet. Zu allen Zeiten dienen Minen der Grenzsicherung. In Kriegszeiten werden Minen u. a. zur Verteidigung von Landgewinn, zur Blockade von Truppenbewegungen oder in Bürgerkriegen zur Terrorisierung der Bevölkerung verwendet. Da Minen selbst aus Flugzeugen abgeworfen werden können, kann mit ihnen der Gegner sogar auf seinem eigenen Gebiet behindert werden. Minen sind (leider) billig. Eine Personenabwehrmine (APM) ist ab ca. 3 US\$ pro Stück und eine Panzerabwehrmine (ATM) ab ca. 15 US\$ erhältlich. Bei diesen geringen Kosten können sich nicht nur staatliche Armeen, sondern auch andere Gruppierungen wie Bürgerkriegsparteien, terroristische Organisationen und ethische und religiöse Gruppen Minen in großen Mengen leisten.

Land	Anzahl der Minen in Millionen Stück
Angola	10 ... 15
Ägypten	22
Afghanistan	9 ... 10
Kambodscha	8 ... 10
Kuwait	5 ... 10
Lateinamerika	0,3 ... 1
Moçambique	2
Somalia	1
Republiken des früheren Ju- goslawiens (ohne Kosovo)	4,6

Tabelle 2.1: Anzahl der verlegten Landminen in verschiedenen Ländern (entnommen aus [Zhu98])

Die Vereinten Nationen UN schätzen, dass weltweit zwischen 60 und 100 Millionen Minen in 65 Ländern dieser Erde verlegt wurden [Alt01]. Das U. S. State Department geht von einer Mindestanzahl von 45 bis 50 Millionen Minen aus [MLM⁺03], einige Nichtregierungsorganisationen (NGOs) wie z. B. HALO Trust in England gehen von einer deutlich geringeren Zahl aus [BB00]. Verlässliche Zahlen sind nicht vorhanden, da eine Dokumentation besonders in Bürgerkriegen unterblieb. Die am schlimmsten betroffenen Länder befinden sich in der sog. dritten Welt: Afghanistan, Angola und Kambodscha. In ihnen liegen bedingt durch Bürgerkriege allein schon 40 Millionen Minen. Wie aus der Tabelle 2.1 zu sehen ist, sind Minen in jüngerer Zeit auch in Europa verlegt worden. Detailliertere Angaben bietet der jährlich von der Internationalen Kampagne zur Ächtung von Landminen (ICBL) herausgegebene *Landmine Monitor* [Lan03].

2.2 Das humanitäre Problem

Nicht, dass es schon schlimm genug wäre, dass Soldaten durch Minen verstümmelt oder getötet werden, bleiben Minen nach Beendigung von Kriegshandlungen oft liegen und stellen eine Bedrohung für die Bevölkerung dar. Fast 80% der durch diese Art von Waffen Verwundeten oder Getöteten sind Zivilpersonen. Vor 50 Jahren war dieses Verhältnis von Zivilisten zu Soldaten noch umgekehrt. Ungefähr alle 20 Minuten wird irgendwo auf der Welt ein Mensch durch Landminen verletzt oder getötet; insgesamt sind über 25.000 Menschen pro Jahr betroffen [Ver00].

Die direkten und indirekten Folgen von APMs für die Zivilbevölkerung sind vielfältig. Aus Sicherheitsgründen werden verminnte Gebiete von Menschen nicht mehr

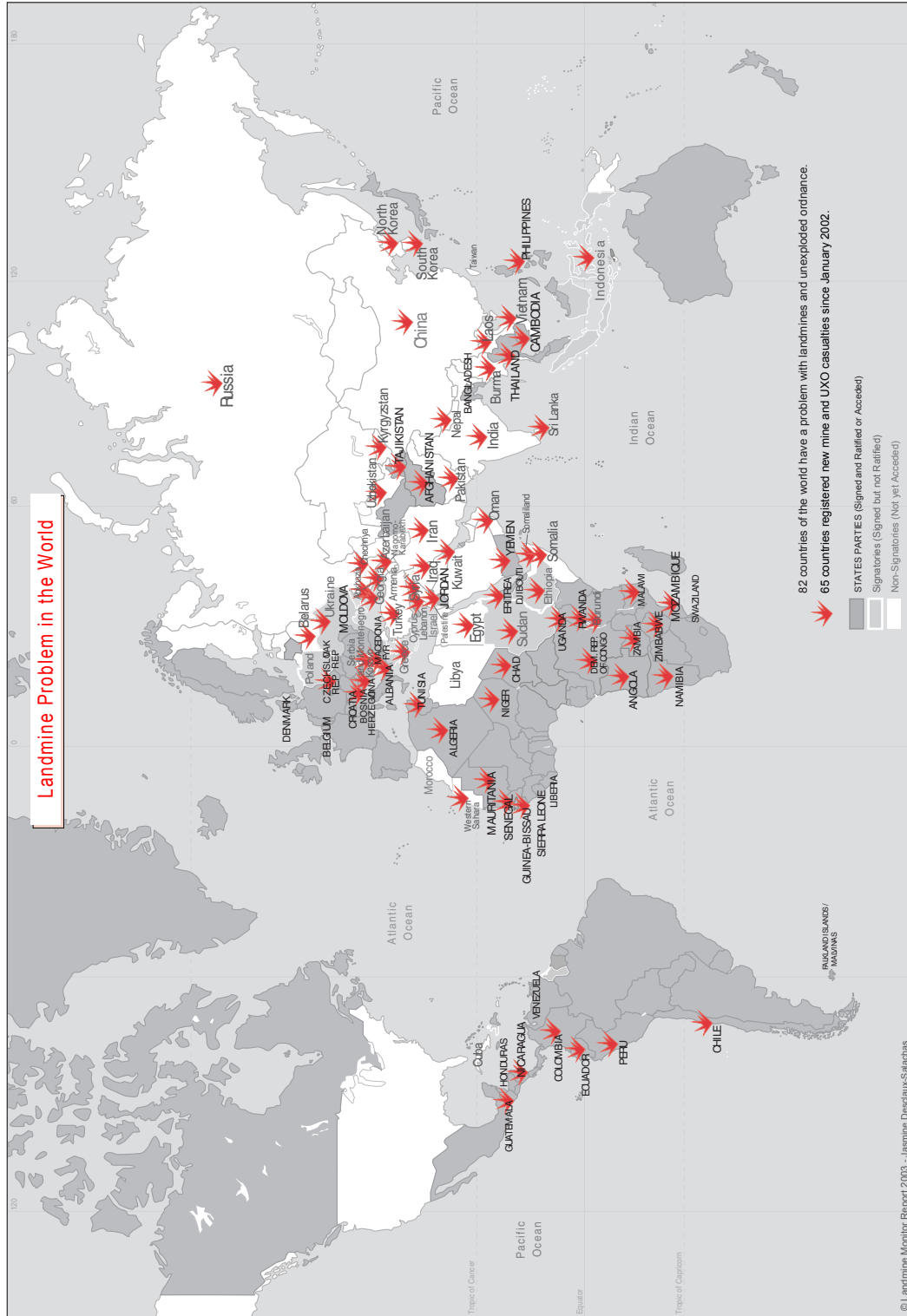


Abbildung 2.1: Durch ungeräumte Minen und Munitionsreste (UXO, unexploded ordnance) betroffene Regionen (entnommen aus [Lan03])

betreten. Damit entfällt die Bewirtschaftung von Ackerflächen zur Nahrungsversorgung, das Gehen zum Wasserloch und die Benutzung der meist spärlich vorhandenen Infrastruktur wie z. B. Straßen. Das Einkommen einer Familie versiegt, wenn der Ernährer durch eine Mine getötet oder so stark verletzt wurde, dass er keine Arbeit mehr verrichten kann. Für viele Opfer ergeben sich auch länger anhaltende psychologische Folgen: eine Traumatisierung durch das Erlebnis selbst und eine Depression über die verlorenen Fähigkeiten. Eine Rückkehr von Flüchtlingen in ihre ursprüngliche Heimat wird ebenso erschwert wie das Vorankommen von humanitärer Hilfe, denn auch diese kann nur schwer an den verlegten Minen vorbei. Zu Beginn humanitärer Hilfe muss die Bevölkerung je nach Ort deshalb kostspielig aus der Luft versorgt werden. Herumliegende Minen sind auch ein Problem für spielende Kinder. Beispielsweise existieren sog. Schmetterlingsminen, die Kinder schon häufig für Spielzeug hielten oder auch aus Neugier berührten. Die Schmetterlingsmine PFM 1 ist in Abbildung 2.3 auf Seite 9 abgebildet. Eine Aufklärung der Bevölkerung über den Umgang mit Minen ist aus diesem und anderen Gründen notwendig, damit die Menschen mit der Gefahr umgehen können. Ein anderer Aspekt besteht in der Wirkung der Minen auf die Umwelt. Mit der Zeit kann der Sprengstoff entweichen und verseucht den Erdboden und das Grundwasser. Die meisten Sprengstoffe sind für den Menschen giftig.

Angesichts dieser menschlichen Tragödie entstand im Jahr 1991 die internationale Kampagne zur Ächtung von Landminen (ICBL). Durch ihre erfolgreiche Arbeit konnte zumindest ein Übereinkommen über die Ächtung von APMs ausgehandelt werden, der seit dem 3. Dezember 1997 zur Unterschrift ausliegt. Der sog. Ottawa-Vertrag trat sechs Monate nach der 40. Ratifizierung am 1. März 1999 in Kraft. Bis zum 31. Juli 2003 wurde der Vertrag von 147 Staaten unterzeichnet und von 134 ratifiziert. Für diese Leistung bekam die ICBL 1997 den Friedensnobelpreis. Die Bundesrepublik Deutschland unterschrieb diesen Vertrag bei seiner Auslegung am 3. Dezember 1997 und ratifizierte ihn am 23. Juli 1998.

Der Ottawa-Vertrag [Lan03, S. 83] ist ein Übereinkommen über das Verbot des Einsatzes, der Lagerung, der Herstellung, der Weitergabe von APMs und über deren Vernichtung. Die Hauptverpflichtungen sind unter keinen Umständen jemals APMs einzusetzen, zu entwickeln, herzustellen, zu erwerben, zu lagern, zurückzubehalten, weiterzugeben, irgendjemanden bei verbotenen Tätigkeiten zu unterstützen, dazu zu ermutigen oder sie zu veranlassen. Alle APMs-Vorräte sowie die APMs in verminnten Gebieten sind innerhalb von 10 Jahren zu vernichten [Alt01]. 47 Staaten haben dieses Übereinkommen noch nicht unterzeichnet. Bedauerlicherweise gehören zu dieser Gruppe Staaten wie China, Indien, Russland und auch die Vereinigten Staaten von Amerika. Bei den genannten Staaten handelt es sich um Produzenten von Minen. Es sollte allerdings erwähnt werden, dass sich einige dieser Staaten teilweise an das Übereinkommen halten und die humanitäre Minenräumung durch Forschung und/oder finanziell unterstützen.

Leider richtet sich der Ottawa-Vertrag nur gegen APM. Dies war ein Kompromiss, da man ein Verbot aller Minen nicht durchsetzen konnte. Zu Recht fragen sich viele Menschen, warum eine ATM für Menschen weniger gefährlich sein soll. In Afghanistan kam im Oktober 1998 eine Hochzeitsgesellschaft in einem gemieteten Bus einen Meter von der Straße ab. Der Bus fuhr auf eine ATM, die noch aus dem Krieg der Mudjahidin mit den russischen Truppen in den Jahren 1982 – 1984 stammte. 41 Menschen starben und 39 wurden verletzt [Küc99]. Mittlerweile besitzen viele ATM ein sog. Anti-handling Device (AHD), welches ein Aufheben oder Räumen solcher Minen verhindern bzw. erschweren soll und die Mine zur Explosion bringt. Obwohl ein AHD bei unbeabsichtigten Aktionen die Mine nicht auslösen sollte, kann dies praktisch nicht funktionieren. Damit macht ein AHD eine ATM zu einer viel gefährlicheren APM, da eine größere Menge Sprengstoff nun bei Kontakt mit Personen gezündet wird.

2.3 Historische Entwicklung

Die sprachliche Herkunft des Wortes „Mine“ ist — wie so oft — im Lateinischen zu finden. „Mina“ bezeichnet eine Erzader und ist im übertragenen Sinn ein Stollen (minieren = Stollen vorantreiben) [Sta0a]. Im militärischen Bereich handelte es sich um eine Sprengung bei einer Belagerung.

Anfang des 16. Jahrhunderts setzte die türkische Armee unterirdische Minen mit Erfolg beim Angriff auf Festungen ein. Von ihr aus breitete sich der Minenkrieg über ganz Europa aus. Seinen letzten Höhepunkt hatte der Minenkrieg im ersten Weltkrieg an der Dolomiten- und an der Westfront. Am 7. 6. 1917 zündeten britische Pioniere am Wytschaetebogen südlich von Ypern 19 Minen mit 430 t Sprengstoff in 40 m Tiefe und vernichteten 3 deutsche Bataillone. Am 13. 3. 1918 sprengten österreichische Pioniere mit 50 t Sprengstoff den italienisch besetzten Teil des Monte Pasubio und töteten 485 Soldaten. Historisch folgte nun eine eher defensive Verwendung von Minen als Unterstützung gegen den angreifenden Feind. Der Minenkampf im heutigen Sinn war geboren.

Schon 1726 beschrieb VON FLEMMING den Einsatz der Fladdermine (Fluttermine). Abbildung 2.2 zeigt diese Mine. Sie bestand aus mindestens 500 g Sprengstoff und wurde in geringer Tiefe eingegraben. Ausgelöst wurde die Mine durch Auftreten oder Berühren eines flach gespannten Drahtes. Aus ihr entwickelte sich die industriell hergestellte Tretmine. Panzerabwehrminen kamen erst gegen Ende des Ersten Weltkrieges auf.

Im Zweiten Weltkrieg war es dann eine der Hauptaufgaben der Pioniere, Schützen- und Panzerabwehrminen im großen Umfang auszulegen. Minenfelder mit mehreren tausend Minen waren keine Seltenheit.



Abbildung 2.2: Einfache Fladdermine: AA = Trittbrett, B = Sprengkapsel mit eingesetztem Nagel, C = Sprengladung mit fester Hülse, DD = Steinfüllung (entnommen aus [Sta0a])

2.4 Landminen

Wie schon in Abschnitt 2.1 angesprochen, werden Minen zuerst einmal in Personenabwehrmine (APM) und Panzerabwehrmine (ATM) unterteilt, wobei der Übergang von der einen zur anderen Art fließend sein kann. Teilweise wird ein- und derselbe Minentyp in einem Land als APM und in einem anderen Land als ATM klassifiziert. Seit Bestehen des Ottawa-Vertrags versuchen manche Minenproduzenten ihre Minen möglichst als ATM zu verkaufen, da diese dann nicht unter das Verbot fallen. Die Eigenschaften einiger Minentypen sind in [Wey01] statistisch untersucht worden. Exemplarisch sind aus [ABB⁺01] die in Tabelle 2.2 dargestellten Hauptmerkmale einiger Minen und die zugehörigen Photos in den Abbildungen 2.3 und 2.4 entnommen worden.

Eine Mine besteht im Prinzip aus drei oder vier Komponenten. In einem Gehäuse aus Metall oder Kunststoff (sog. Minenkörper) befindet sich ein explosiver Stoff (sog. Sprengkörper), der über einen Zündmechanismus aktiviert wird. Sollte der explosive Stoff zu inert sein, wird eine Treibladung eingebaut, welche einen leichter explodierenden Stoff darstellt. Die Zündladung aktiviert dann die Treibladung, welche wiederum die eigentliche Sprengladung zündet.

Von der Wirkung her unterscheidet man Druckminen, Splitterminen und Springsplitterminen [Sta0b]. Splitterminen besitzen in die Minenkörper eingearbeitete Kugeln, welche bei der Detonation freigesetzt werden, oder bestehen aus vorfragmentierten

Bezeichnung	L oder \varnothing / mm	$M_{\text{gesamt}}/\text{g}$	$M_{\text{Sprengstoff}}/\text{g}$	$M_{\text{Metall}}/\text{g}$
PFM 1 Butterfly	115	70	37	24
PFM-2	120	375	110	35
PMN	112	600	240	ja
MS-3	112	630	310	ja
MON 50	226	2000	715	~ 400
ACID 51	300	7000	6500	0
HPD 1A	280	5000 bis 6300	1250 bis 2400	~ 1000
PT-Mi-Ba III	330	9900	7200	2,9

Tabelle 2.2: Hauptmerkmale einiger Minen (entnommen aus [ABB⁺01], Daten aus [Kin97; Nat97]). Photos dieser Minen sind in den Abbildungen 2.3 und 2.4 zu sehen.



Abbildung 2.3: Photos der in Tabelle 2.2 aufgelisteten Schützenabwehrminen (APMs): MON 50, PFM 1 Butterfly, PFM-2, PMN, MS-3 (von links nach rechts, entnommen aus [ABB⁺01])

Gusskörpern, die als scharfkantige Splitter nach allen Seiten geschossen werden. Bei Springsplitterminen handelt es sich um erweiterte Splitterminen, die bei Auslösung erst durch eine zusätzliche Sprengladung auf eine Höhe von etwa einem Meter hochgeschossen und dann dort gezündet werden. Während Druckminen durch die bei der Detonation des Sprengkörpers entstehende Druckwelle auf ihre unmittelbare Umgebung wirken, können Splitter- und Springsplitterminen in einem Umkreis



Abbildung 2.4: Photos der in Tabelle 2.2 aufgelisteten Panzerabwehrminen (ATMs): ACID, HPD, PT-Mi-Ba III (von links nach rechts, entnommen aus [ABB⁺01])

von bis zu 150 Meter Schaden anrichten. Splittermine können auch directional sein und nur in einen relativ kleinen Öffnungswinkel in eine bestimmte Richtung schießen.

Ausgelöst werden können Minen über viele Arten. Der Zündmechanismus kann auf den Druck einer auf die Mine tretenden Person oder eines darüber fahrenden Fahrzeugs reagieren. Fahrzeuge werden auch seismisch über Vibrationen erkannt. Ebenso ist es mit einem Magnetsensor möglich, die Veränderung eines Magnetfelds, die ein Fahrzeug auf die Mine ausübt, als Auslöser zu verwenden. Schallwellen können auch verwendet werden. Die bulgarische Hubschrauberabwehrmine AHM-200 kann im Abstand von 2 bis 200 m Rotorblätter und Außenhaut von Hubschraubern zerstören. Ein akustischer Sensor erfasst das von einem herannahenden Hubschrauber erzeugte charakteristische Geräuschspektrum und analysiert es. Im Falle einer Identifikation eines Hubschraubers wird ein zweiter Sensor zugeschaltet, der mit Hilfe des Doppler-Effekts feststellt, ob sich der Hubschrauber in Zerstörungsentfernung befindet [Sta0b]. Weiterhin werden Minen oft mit Zugdrähten versehen, welche bei Berührung sowohl gerichtete als auch ungerichtete Minen auslösen. Analog dazu ist die Auslösung durch Unterbrechung einer Lichtschranke. Zuletzt wäre noch die Aktivierung über einen Zeitzünder und eine Fernbedienung zu erwähnen. Man wartet hierbei auf den Gegner und löst die Minen im geeigneten Moment aus. Einige Minen erlauben Kombinationen der genannten Sensoren, welche gleichzeitig oder sequentiell verwendet werden und welche die Minen einzeln oder im Verbund auslösen können.

Die Zündung selbst erfolgt dadurch, dass dem Sprengstoff oder der Treibladung hinreichend viel Energie zugeführt wird, damit dieser bzw. diese explodieren kann. Erzeugt werden kann die Energie auf chemischem, elektrischem oder mechanischem Wege. So ist es z. B. möglich, dass ein Bolzen ein Zündplättchen auslöst, zwei Chemikalien exotherm miteinander reagieren, über Reibung entsprechende Wärme erzeugt oder elektrisch ein Stromkreis geschlossen werden.

Das Verminen eines Geländes kann aus mittlerer bis großer Entfernung oder auch aus unmittelbarer Nähe erfolgen. Verlegeminen werden von Hand oder von Fahrzeugen über Minenrutschen verlegt. Solche Minenrutschen findet man auch an einigen Transporthubschraubern. Es ist möglich, die Minen sowohl offen (auf dem Boden) als auch verdeckt (im Boden) zu installieren. Im Gegensatz hierzu werden Wurfminen durch die Luft geschleudert und können deshalb nur offen verlegt werden. Mit Wurfminen gefüllte Raketen können über große Entfernungen geschossen und die in ihnen enthaltenen Minen dann vor dem Aufschlag freigesetzt und damit verlegt werden.

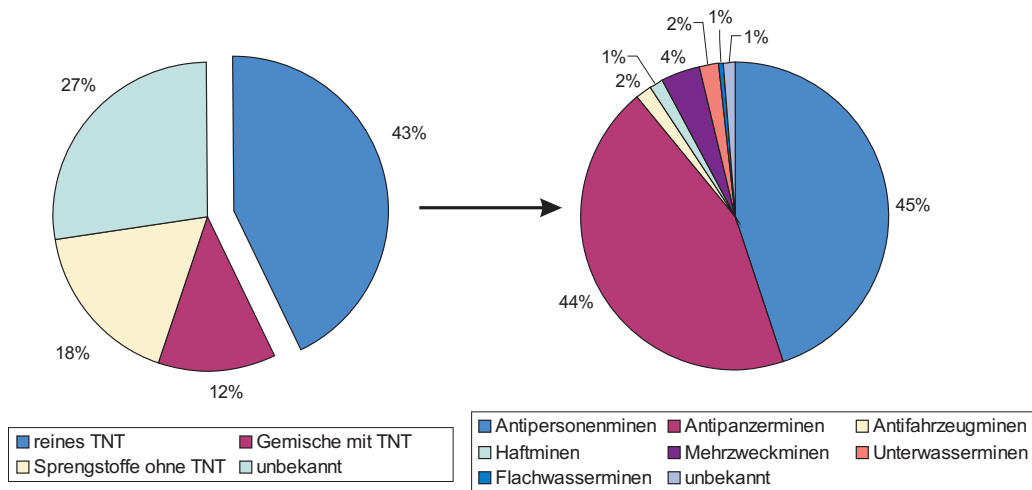


Abbildung 2.5: links: In verschiedenen Minentypen verwendete Sprengstoffe; rechts: Aufschlüsselung der Minentypen, welche nur TNT enthalten, nach Funktion (entnommen aus [NAA⁺01])

2.5 Verwendete Sprengstoffe

Untersucht man frei zugängliche Quellen wie [Nat97], so stellt man zunächst einmal fest, dass der größte Teil (43%) der dort gelisteten Minentypen als Sprengstoff nur Trinitrotoluol (TNT) enthält [NAA⁺01] (siehe hierzu Abbildung 2.5). 18% der Minentypen enthalten kein TNT, sondern andere Sprengstoffe wie Research Department Explosive (RDX) oder Pyronit (Tetryl). Sprengstoffgemische wie beispielsweise Composition B, welche aus 60% RDX und 40% TNT (teilweise unter Zusatz von Wachs) bestehen [KM91], kommen in 12% der Minentypen vor. Zu 27% der Minentypen gab es keine Angaben zum enthaltenen Sprengstoff. Es ist aber davon auszugehen, dass hier TNT eine nicht unwesentliche Rolle spielen dürfte. Minentypen, die als Sprengstoff TNT enthalten, machen einen großen Teil der verwendeten Minentypen aus.

An dieser Stelle sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass sich alle Angaben auf die in der Datenbank aufgeführten Minentypen und nicht auf die Anzahl der verlegten Minen beziehen. Mangels Informationen ist eine Gewichtung auf Grund der Zahl der verlegten Minen nicht möglich. Trotzdem ist davon auszugehen, dass die Verhältnisse ungefähr auf die Zahl der verlegten Minen übertragen werden können.

Die 43% der Minentypen, die nur TNT enthalten, teilen sich auf in 45% APM und 44% ATM. Bei weiteren 10% handelt es sich um Spezialminen und zu 1% waren keine Angaben zu finden.

2.6 Detektion und Räumung

Es wird zwischen humanitärer und militärischer Minenräumung unterschieden. Beim militärischen Räumen wird teilweise unter Zeitdruck und Feindbedrohung gearbeitet. Wetterverhältnisse spielen keine Rolle. Auf eine vollständige Räumung wird verzichtet und mögliche Verluste an eigenen Leuten in Kauf genommen. Nur ein Teil des Geländes wird geräumt, um den Soldaten eine sichere Passage zu ermöglichen. Humanitäres Minenräumen dagegen findet unter günstigen Wetterbedingungen, ohne Zeitdruck und ohne Feindbedrohung statt. Risiken und Verluste an eigenem Personal sollen vermieden werden und die Räumung soll vollständig sein [Sta0c]. Die UN fordern eine Räumungsquote von mindestens 99,6%, damit das geräumte Gebiet als minenfrei bezeichnet werden kann [Ver03].

Das größte Problem beim Räumen von Minen liegt darin, diese zu finden. Läßt es das zu räumende Gelände zu, kann mit gepanzerten Fahrzeugen einigermaßen schnell geräumt werden ohne vorher nach Minen zu suchen. Der Minenräumpanzer „Keiler“ der Bundeswehr, der auch schon zum humanitären Minenräumen eingesetzt wurde, arbeitet mit 24 gegeneinander rotierenden, fräsenden Schlagelementen, die jeweils eine Wucht von 4t Zentrifugalkraft haben und selbst Gestein zermahlen können. Minen werden so zur Detonation gebracht oder zerstört. Die Räumbreite beträgt 4,7m, die Räumtiefe 25cm und die Räumgeschwindigkeit 0,2 bis 4km/h [Erb00].

Die Menge der verschiedenen Minenarten und das Gelände, in dem die Minen liegen, beeinflussen die Suche erheblich und bedürfen einer an die jeweilige Situation angepassten Ausrüstung. In Südosteuropa kann beispielsweise im Winter nicht geräumt werden, weil der Boden zu hart gefroren ist. Zwar weicht Regen den Boden auf, aber ebenso kann Monsunregen in Südostasien und Teilen Amerikas den Zugang zu Gebieten verhindern. Zu große Hitze wiederum verkürzt die Arbeitszeit der Minenräumer. In [BM02] wurden verschiedene Geländetypen (Wüsten, Berge, Savannen, auch Wege, Dörfer und Städte, etc.) und ihre Auswirkungen auf die Arbeit des Minenräumens untersucht.

Eine Räumung beginnt mit der Sichtung des Gebietes. Gras wird auf Stolperdrähte abgetastet und danach vorsichtig abgeschnitten. Auf dem Erdboden verlegte Minen kommen dann zum Vorschein. Verdeckte Minen, welche unter der Erdoberfläche vergraben wurden, müssen geortet werden. Seit Jahrzehnten wird dazu ein Metallsuchgerät verwendet (Näheres siehe Abschnitt 2.6.1). Um die Detektierbarkeit ihrer Minen zu erschweren, senkten die Hersteller deshalb den Metallgehalt teilweise auf Null ab (vgl. z. B. Minentyp ACID in Tabelle 2.2). Metallsuchgeräte wurden immer empfindlicher und sind heute in der Lage, 1g Metall in 20cm Tiefe zu finden. Eine so hohe Empfindlichkeit bedeutet aber auch, dass alle Metallstücke dieser Größe geortet werden. Dies kann sich um Nägel, Kronkorken und Splitter früherer Minenexplosionen oder Munition handeln. Da es sich aber potenziell um eine Mine

handeln könnte, muss diese zeitaufwändig untersucht werden. Der Minenräumer legt sich hierzu auf den Bauch und versucht die Ausmaße des fraglichen Objekts mit Hilfe von Suchnadeln zu ermitteln, die schräg in den Boden gesteckt werden. Kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich um eine Mine handelt, muss das Objekt vorsichtig freigelegt werden. Bestätigt sich der Minenverdacht, wird die Mine häufig mit einer Sprengladung an Ort und Stelle beseitigt, da ein Bewegen der Mine zu riskant wäre. Sämtliche Sprengungen finden zu einer festgelegten Tageszeit statt, damit die Bevölkerung nicht verunsichert wird. Es existieren Untersuchungen, sichtbare Minen mit Hilfe eines Lasers zu zerstören [GL01]. Diese wurden aber noch nicht auf echte Minen übertragen.

Die Untersuchung jedes Metallsignals nimmt 10 bis 30 Minuten in Anspruch. Da oft auf jede Mine ungefähr tausend andere Metallteile kommen, erkennt man, warum das Minenräumen ein langwieriger Prozess ist. 1993 wurden auf der Welt 80.000 Minen geräumt, jedoch 2,5 Millionen neue gelegt. Die vielen Fehlalarme machen das Minenräumen auch so teuer. Selbst bei billigen einheimischen Arbeitern liegen die Räumkosten bei bis zu 1000 US\$ pro Mine, was in in keinem vernünftigen Verhältnis zum Kaufpreis von 3 US\$ aufwärts steht [Alt01]. Würden die verlegten Minen mit dieser Geschwindigkeit weiter geräumt, dürfte es noch Jahrzehnte oder Jahrhunderte bis zur kompletten Beseitigung aller Minen brauchen.

Im Folgenden werden verschiedene Detektionsverfahren vorgestellt [Alt01; BM02; Gäd03; NAA⁺01; MLM⁺03]. Besonders interessant sind die Verfahren, die auf in jeder Mine vorhandene Stoffe, d. h. die verschiedenen Sprengstoffe, reagieren.

2.6.1 Magnetische Verfahren

Metalldetektoren beruhen auf dem Prinzip der magnetischen Induktion. Ein elektrischer Strom, der in einer Sendespule fließt, erzeugt ein magnetisches Feld, das auf die Umgebung und nahe Objekte einwirkt. Ändert sich der Strom und damit auch das Magnetfeld zeitlich, werden in metallischen Objekten Wirbelströme induziert, welche wiederum ein Magnetfeld erzeugen und das ursprüngliche Magnetfeld überlagern. Mit der Sendespule oder einer separaten Empfangsspule kann das veränderte Magnetfeld gemessen werden und das Suchgerät erzeugt ein akustisches Signal, wenn ein einstellbarer Schwellwert überschritten wurde. Diese Geräte werden mit einem periodischen, kontinuierlichen Strom und mit Strompulsen angeboten und werden u. a. bei Sicherheitskontrollen und bei Ampelschaltungen eingesetzt.

Dem bereits weiter oben erwähnten Problem der vielen Fehlalarme lässt sich durch Erhöhen des Schwellwerts nur begrenzt begegnen, da dann möglicherweise Minen mit sehr geringem Metallanteil übersehen werden. Die Beschaffenheit des Bodens hat auch Einfluss auf den Detektionsprozess. Viele Detektoren büßen bei Böden mit zu großer magnetischer Suszeptibilität an Empfindlichkeit ein. Der Einfluss

der elektromagnetischen Eigenschaften des Bodens ist bis jetzt nicht vollständig verstanden. Ebenso kann Feuchtigkeit, die sich am Kopf des Detektors sammelt, problematisch werden [Das03]. Hintergrundrauschen von elektrischen Weidezäunen und anderen oberirdisch verlegten Kabeln wirkt auch störend.

Mit Hilfe von Signalverarbeitung könnte eine Reduzierung der Fehlalarme erreicht werden, um die detektierten Objekte zu unterscheiden. Einen anderen Ansatz zur Unterscheidung verfolgt die Bildgebung (englisch *Imaging*), die die Größe von Objekten bestimmen könnte. Eine oder mehrere Empfangsspulen könnten den Detektionsbereich graphisch darstellen. Helfen könnte auch eine Datenbank für verschiedene Bodenarten, um den Detektor optimal einzustellen.

Passiv lässt sich durch ein Magnetometer die Änderung des Erdmagnetfelds messen, die durch ein ferromagnetisches Objekt hervorgerufen wird. Hierzu muss das Objekt allerdings über einen hinreichend großen Eisengehalt verfügen bzw. nahe genug an der Oberfläche liegen, damit es detektiert werden kann.

2.6.2 Elektromagnetische Verfahren

Pulse elektromagnetischer Wellen im Gigahertzbereich werden beim Bodeneindringradar (GPR) ausgesandt. Trifft die Welle auf ein Objekt, dessen Dielektrizitätskonstante ungleich der der Umgebung ist, wird ein Teil der Welle reflektiert. Über die Laufzeit kann die Entfernung zum Objekt bestimmt werden und aus dem Antwortsignal auf die Objektverteilung rückgerechnet werden. Die Richtung des Objekts kann nur ungefähr ermittelt werden, da die Antenne meistens kleiner als die verwendete Wellenlänge ist. Bei Verwendung von 30 GHz-Wellen mit einer Wellenlänge von 1 cm ist es möglich, einen Strahl zu bündeln, aber die Eindringtiefe könnte zu gering sein, um alle Objekte zu finden.

Auf Grund der Abhängigkeit dieses Verfahrens von der Dielektrizitätskonstanten ist die Beschaffenheit des Bodens und der Oberfläche sehr wichtig für die Detektion von Minen. Der erste starke Reflex stammt von der Bodenoberfläche, da der Übergang von der Luft in den Boden die größte Änderung der Dielektrizitätskonstanten darstellt [Car03]. Die anderen Reflexe, die auf Unregelmäßigkeiten im Boden hinweisen, sind schwächer. Das Signal, das kleine Plastikminen liefern, kann im starken Signal der Bodenoberfläche nicht mehr zu finden sein. Wurzeln, Steine und Wasseransammlungen können beim GPR wie eine Mine aussehen. Je nach Boden kann GPR ein und dieselbe Mine einmal erfolgreich detektieren und ein anderes Mal nicht.

Feuchter Boden kann die Eindringtiefe der elektromagnetischen Strahlung durch starke Absorption erheblich herabsetzen. Normale Eindringtiefen liegen je nach verwendeter Leistung, Wellenlänge und Bodenart zwischen einigen Dezimetern und einigen Metern, aber in nassem Boden konnten nur Minen detektiert werden, die

nicht tiefer als 4 cm lagen. Durch Absenkung der Frequenz kann die Eindringtiefe erhöht werden. Dies geht einher mit einem Verlust an Auflösung.

Über in den Boden eingelassene Elektroden können elektrische Anomalien gemessen werden. Bei der elektrischen Impedanztomographie fließen Ströme zwischen paarweise zusammengeschalteten Elektroden und die Leitfähigkeit des Bodens wird bestimmt. Im daraus erstellten Leitfähigkeitsprofil des Bodens werden sowohl Metall- als auch Nicht-Metall-Minen sichtbar. Besonders gut funktioniert das Verfahren in nassen Böden, da der Unterschied in der Leitfähigkeit von Boden und Mine größer ist als im trockenen Boden. In sehr trockenen Böden, wie er in Wüsten oder Bergen zu finden ist, kann das Verfahren nicht angewendet werden, da die Leitfähigkeit zu gering ist [Chu03]. Nachteilig ist auch, dass Elektroden in den Boden eingelassen werden müssen und möglicherweise nicht sicher ist, ob nicht dabei versehentlich eine Mine ausgelöst wird. Die zu untersuchenden Objekte dürfen auch nicht zu tief liegen, da die Leistungsfähigkeit des Verfahrens mit der Tiefe abnimmt. Die Auflösung ist auch nicht so hoch wie beim GPR.

2.6.3 Akustische und seismische Systeme

Mit Hilfe von Lautsprechern wird Schall erzeugt. Ein Teil der Schallenergie dringt in den Boden ein und breitet sich in ihm aus. Trifft die Schallwelle auf eine Mine oder ein anderes Objekt, wird sie teilweise zur Oberfläche reflektiert und erzeugt dort Vibrationen, welche beispielsweise mit einem Laserinterferometer gemessen werden können. Da mechanische Eigenschaften gemessen werden, beeinflussen Feuchtigkeit und Wetterverhältnisse solche Systeme nicht. Leere Blechdosen erscheinen aber wie Landminen und erzeugen Fehlalarme. Zu starker Bodenbelag (z. B. durch Gräser) erschwert die Messung [Sab03]. Bedauerlicherweise darf die Tiefe der zu findende Mine nicht viel größer sein als ihr Durchmesser, da das zurückgeworfene Signal stark mit der Tiefe abnimmt. Schnell arbeitet dieses Verfahren nicht, da Bodenschwankungen von weniger als einem Mikrometer detektiert werden müssen. So benötigt eine Suche nach Personenabwehrmine (APM) 125 bis 1000 s pro 1 m² [Don03].

2.6.4 Infrarot- und Mikrowellensensoren

Thermische Eigenschaften von Minen und des Bodens unterscheiden sich. Da Minen Temperaturschwankungen schneller folgen als der sie umgebende Boden, erwärmen sie sich bei Sonnenaufgang schneller und kühlen bei Sonnenuntergang schneller ab. Das Erwärmen kann auch künstlich (z. B. durch Bestrahlung mit einem Laser oder mit Mikrowellen) hervorgerufen werden. Die Wärmestrahlung der Minen kann mit Infrarot- und Mikrowellensensoren beobachtet werden. Mit dieser Technik kann sogar die Position von Minenfeldern aus einem Flugzeug heraus bestimmt werden. Je

nach Entfernung des Sensors zum Boden konnten ATMs bis zu einer Tiefe von 10 bis 15 cm gefunden werden. Tiefer als 5 bis 7 cm liegende APMs wurden nicht detektiert. Sollte die Sicht auf den Boden durch Wasser (z.B. Reisfelder) oder Vegetation nicht möglich sein, ist dieses Verfahren nicht anwendbar. Mindestens zweimal täglich besitzen die Mine und ihre Umgebung gleiche Temperatur; dies verhindert eine Detektion. Problematisch in diesem Zusammenhang sind auch Windverhältnisse und die Bodenzusammensetzung (Feuchtigkeitsgehalt) [Bae03]. Aus diesen Gründen werden mehrere zeitlich auseinander liegende Bilder eines zu untersuchenden Gebietes angefertigt.

2.6.5 Chemische und biologische Verfahren

Da Minen nicht vollständig geschlossen sind und Ritzen aufweisen können, kann der Sprengstoff ausgasen und an die Oberfläche diffundieren. Bei Minen, deren äußere Hülle aus Kunststoff besteht, tritt dieser Effekt stärker auf als bei Minen mit Metallummantelung. Entwichenes TNT wird zu 95% vom Boden adsorbiert und nur 5% gelangt an die Oberfläche. Im Boden besitzt TNT bei 22°C nur eine Halbwertszeit von ungefähr einem Tag. Es kann biologisch gut unter Bildung von Dinitrotoluol (DNT) abgebaut werden, welches eine Halbwertszeit von ca. 22 Tagen besitzt. Dies erklärt, warum in Experimenten auf einem Testgelände die DNT-Konzentration bei $200 \cdot 10^{-15}$ g/ml und die Konzentration für TNT bei $1 \cdot 10^{-15}$ g/ml lag [JHR03].

Oft werden Minenhunde eingesetzt, die auf Sprengstoffgerüche trainiert wurden. Witterungseinflüsse beeinträchtigen Minenhunde weit weniger als die Hundeführer. Die Tiere werden bei Temperaturen von +45°C bis in den Minusbereich eingesetzt. Auch Regen und Feuchtgebiete machen den Hunden wenig aus. Problematisch sind aber starker Seiten- und Rückenwind, da die „Geruchsfahne“ zu sehr verweht wird. Ein anfängliches Problem stellte sich in Afghanistan, da Hunde für Moslems als unreine Tiere gelten. Durch eine Fatwa, einer islamischen Rechtsauslegung, wurde das Minenräumen mit Hunden zu einer Form des Djihad, des heiligen Krieges, erklärt und die Motivation der Menschen, die seit diesem Zeitpunkt als Kämpfer im heiligen Krieg gegen die Minen gelten, stieg beträchtlich [Brü00].

Weitere Tiere, die zur Minensuche eingesetzt werden können, sind Bienen und Ratten. Beide Tierarten können ähnlich wie Hunde trainiert werden und haben den Vorteil so leicht zu sein, dass sie keine Minen auslösen. Zur Ortung eines Bienenschwarms kann mit Hilfe eines Lasers ein Gebiet abgeschwenkt und über die Reflexion des Strahls der Aufenthaltsort des Schwarms ermittelt werden. Von einem größeren Einsatz von Bienen und Ratten ist aber nichts bekannt [CBR⁺; BHS03].

Um die Tiere nicht zu sehr zu beanspruchen oder um sich einen Überblick über die Minenproblematik eines größeren Gebietes zu verschaffen, werden oftmals Luftproben eingesammelt und den Tieren vorgelegt oder in einem Gaschromatographen

untersucht. Die Tiere sind aber empfindlicher und transportabler als der Gaschromatograph.

Ein mikrobiologischer Ansatz wird mit Antikörpern verfolgt, die auf einem Quarzschwinger sitzen. Ein Sprengstoffmolekül wie beispielsweise TNT kann von diesem Antikörper gebunden werden und ändert die Resonanzfrequenz des Schwingers.

Auch die Gentechnik konnte schon einen Beitrag zur Minensuche leisten. Bakterien, die sich in alten Minenfeldern entwickelt haben und sich vom Sprengstoff ernähren, wurden so modifiziert, dass sie bei Kontakt mit bestimmten chemischen Stoffen wie z. B. TNT zur Biolumineszenz angeregt werden [FV98]. Dänische Forscher modifizierten mit Hilfe der Gentechnik die „Acker-Schmalwand“-Pflanze, damit sie sensibel auf Stickstoffdioxid reagiert. Wird die Pflanze drei bis fünf Wochen dem Gas ausgesetzt, färben sich ihre ansonsten grünen Blätter rot. Damit sich diese genmanipulierte Pflanze nicht in der Natur ausbreiten kann, wurde ein Wachstums-Gen ausgeschaltet und die Pflanze kann nur mit einem speziellen Dünger wachsen [Nel04].

2.6.6 Direkte Sprengstoffdetektionsverfahren

In diesem Abschnitt geht es um die Kernquadrupolresonanz (NQR), die den Sprengstoff selbst in einer Mine nachweisen kann. Wenn die Methode anwendbar ist, wird die Zahl Fehlalarme fast bei Null liegen.

Atomkerne mit einem Quadrupolmoment (dies ist nur für Kerne mit einem Spin $I \geq 1$ möglich) besitzen in einem elektrischen Feldgradienten eine bevorzugte Orientierung. Das elektrische Feld und damit auch der Feldgradient werden durch elektrische Ladungen in der näheren Umgebung des Atomkerns hervorgerufen, z. B. durch Bindungselektronen und durch benachbarte Atome. Stickstoff-14 ist ein Atom mit einer natürlichen Häufigkeit von 95,6%, dessen Kern den Spin $I = 1$ und ein nicht verschwindendes Quadrupolmoment aufweist. Stickstoff ist in fast allen Sprengstoffen (und auch Drogen) vorhanden. Aus Abbildung 2.6 kann entnommen werden, dass hierbei die relevanten Übergangsfrequenzen zwischen 0 und 6 MHz liegen. Diese sind molekülspezifisch und liefern einen Fingerabdruck des untersuchten Sprengstoffs. Die NQR ist als eine der wenigen Methoden in der Lage, den verwendeten Sprengstoff zu bestimmen. Die physikalischen Grundlagen zur NQR werden in Abschnitt 3.3.4 gelegt.

Angeregt werden die Übergänge durch ein über eine Spule eingestrahktes elektromagnetisches Wechselfeld. Mit der gleichen oder auch einer weiteren Spule wird ein Antwortsignal gemessen. Detailliertere Angaben sind in Kapitel 4.1 zu finden. Leider ist die Detektierbarkeit mit dieser Methode abhängig vom verwendeten Sprengstoff. Während sich der häufig benutzte Sprengstoff RDX wegen seiner vorhandenen hohen Übergangsfrequenzen von 3 bis 5 MHz gut detektieren lässt (50 g in 10 cm

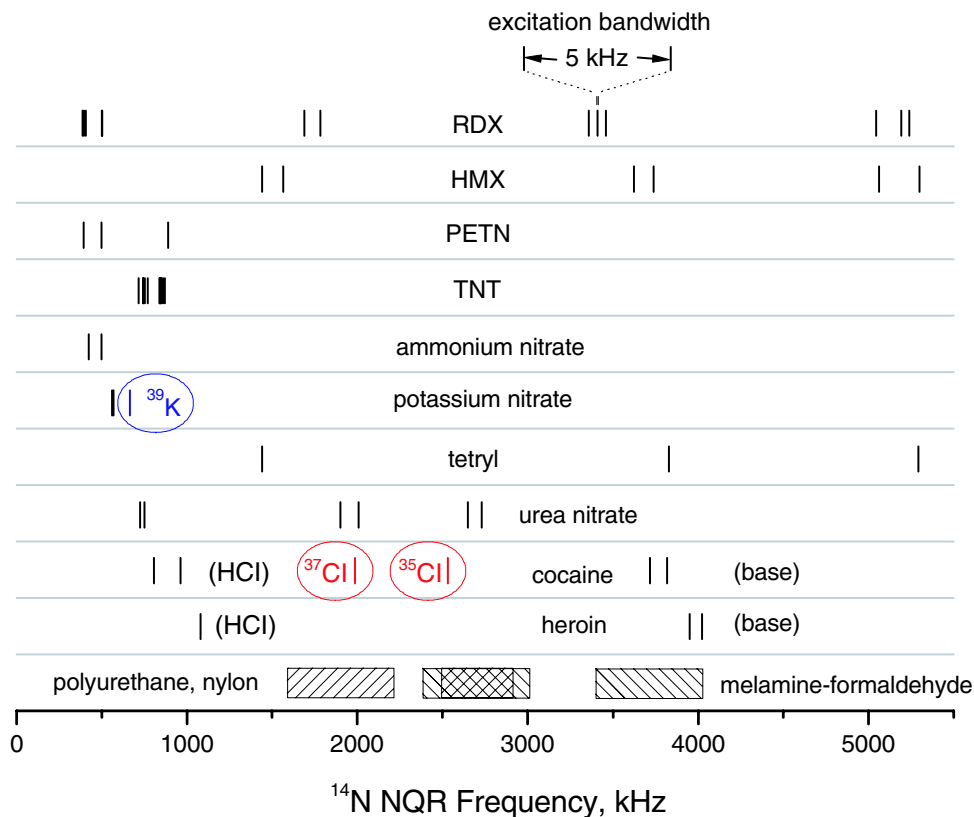


Abbildung 2.6: NQR Übergangsfrequenzen verschiedener Substanzen (bezogen auf Stickstoff-14, wenn nicht anders erwähnt). Zum Vergleich sind Übergangsfrequenzen von Dünger und kommerziellen Kunststoffen aufgeführt. (entnommen aus [Gar03])

Abstand, siehe [RBM7b]), sieht es bei den vielen Minen, die nur TNT enthalten, schlechter aus. Die höchste Übergangsfrequenz liegt für TNT bei etwa 870 kHz. Da die Amplitude des Antwortsignals ungefähr quadratisch mit der Übergangsfrequenz zusammenhängt, hat dies zur Folge, dass das Antwortsignal von TNT im Vergleich zu RDX um den Faktor 25 kleiner ausfällt. In ATMs sind u. a. 5 kg TNT zu finden. Eine solche Menge konnte im Abstand von einigen cm detektiert werden [GBM⁺01]. Für APMs mit nur wenigen zehn Gramm TNT sollte das Signal zu schwach sein, um vernünftig detektiert werden zu können. Nichtsdestotrotz berichtet [GBM⁺01] auch von der Detektion von Minen mit 200 g TNT auf einem Testgelände.

Probleme in der Anwendung ergeben sich bei Minen, die den Sprengstoff durch ein Metallgehäuse abschirmen. Das elektromagnetische Wechselfeld kann nicht durch das Metall eindringen und den Sprengstoff somit nicht nachweisen. Metallminen können aber einfach über einen Metalldetektor gefunden werden. Weiterhin ändern solche Minen die Arbeitsfrequenz eines NQR-Detektors und könnten möglicherwei-

se auch auf diese Weise nachgewiesen werden.

Das schlechte Signal-zu-Rausch Verhältnis kann durch mehrfache Messung und Addition der Einzelmessungen verbessert werden, da das Signal linear mit der Zahl der Messungen wächst, das Rauschen aber nur mit der Wurzel daraus [FR81]. Vor jeder einzelnen Messung muss gewartet werden, dass sich das Gleichgewicht erneut eingestellt hat. Bei TNT muss so ca. 6 s gewartet werden. Eine Mine mit 50 g Sprengstoff würde bei 51 Messungen in 5 min das gleiche Signal-zu-Rausch Verhältnis liefern wie eine mit 250 g Sprengstoff gefüllte Mine bei 2 Mesungen in 6 s [Gar03].

Störende Einflüsse auf die Messungen sind besonders bei TNT zu erwarten. Die Übergangsfrequenzen liegen in einem Bereich, den auch Mittelwellensender verwenden. Auch nähere Quellen wie Starter von Fahrzeugen und sogar der bei der Messung verwendete Computer können die Messung beeinflussen.

Keine Probleme hat die NQR mit verschiedenen Böden, da Frequenzen zwischen 1 und 5 MHz nicht sonderlich stark abgeschwächt werden.

2.6.7 Strahlungsverfahren

Die Detektion von Landminen mit Hilfe von Neutronen beruht auf der Untersuchung der von der angeregten Probe ausgesandten Strahlung oder der zurückgestreuten Neutronen. Zwei Verfahren werden im Folgenden erläutert.

Bei der thermischen Neutronenanalyse werden Materialien mit Neutronen aus einer radioaktiven Quelle oder einem Beschleuniger bestrahlt. Angeregte Stickstoffkerne senden dabei eine charakteristische γ -Strahlung von 10,835 MeV aus. Der Stickstoff in Landminen stellt 18 bis 38% des Gewichts des Sprengstoffs dar. Im normalen Boden liegt der Gewichtsanteil des Stickstoffs bei weniger als 0,07%. Ein Anstieg der Intensität der gemessenen γ -Strahlung lässt somit Sprengstoff vermuten. Die nächstliegende γ -Strahlung liegt bei 10,611 MeV und stammt von ^{29}Si . Sie ist schwach und hinreichend weit entfernt, so dass Detektoren ohne große Energieauflösung verwendet werden können [McF03]. Damit eine Messung nicht zu viel Zeit benötigt, werden Quellen mit mehr als 10^8 Neutronen/s verwendet. Trotzdem reicht dies nur aus, um 100 g Stickstoff in 5 min zu detektieren. Damit ist das Verfahren generell nicht für APMs geeignet. Das kanadische Militär verwendet als Neutronenquelle beispielsweise ^{252}Cf . Der Sensorkopf wiegt 216 kg und die Elektronik verbraucht eine Leistung von 200 W. Ein Prototyp mit einer Deuterium/Tritium Quelle, der bei 14,8 MeV arbeitet und 1 kW Leistung benötigt, befindet sich im Test. Wie aus den Daten zu erkennen ist, wurde dieses Verfahren nur für die Verwendung auf Fahrzeugen und nicht als tragbare Anwendung konzipiert. Ein nicht zu unterschätzender Punkt ist die Gefährdung der Minenräumer und die Kontamination der Landschaft, wenn durch eine versehentlich ausgelöste Mine radioaktive Materialien wie etwa ^{252}Cf freigesetzt werden.

Um einen leichten, tragbaren Detektor zu bauen, der mit Neutronen arbeitet, muss eine schwach strahlende Quelle verwendet und eine möglichst große Wechselwirkung der Neutronen mit dem zu untersuchenden Material vorausgesetzt werden. Das einzige in Frage kommende Verfahren ist die Moderation von Neutronen. Schnelle Neutronen werden hier auf den zu untersuchenden Boden eingestrahlt und moderiert. Die zurückkommenden langsamen Neutronen werden detektiert. Wasserstoff besitzt einen großen Wirkungsquerschnitt für Neutronen und da 2 bis 3% des Gewichts von Sprengstoffen Wasserstoff ist (während der Wasserstoffgehalt des Bodens zwischen 0 und mehr als 50% liegt), wird eine Anomalie in der Wasserstoffkonzentration hier durch eine veränderte Rückstreuung sichtbar. Dies kann auf eine Mine hindeuten. Problematisch ist Grundwasser im Boden. Eine Wasserblase kann wie eine Mine aussehen und wenn sich zwischen 18 und 27% Wasser im Boden befindet, können Minen nicht detektiert werden, da kein Unterschied in der Wasserstoffkonzentration mehr vorhanden ist. Unregelmäßigkeiten bezüglich der Oberfläche und Höhenänderungen des Detektors sind auch schwer zu handhaben. Praktisch konnte diese Methode bis jetzt nur auf trockenem Boden angewandt werden. Zur Verbesserung der Fehlalarmrate wird an Techniken zur Bildgebung gearbeitet.

Die Röntgen-Rückstreuung nutzt aus, dass Minen und normaler Boden unterschiedliche effektive Atomzahlen ($Z = 8$ resp. 14) und unterschiedliche Dichten besitzen. Von einer Röntgenquelle an der Oberfläche ausgesandte Photonen (60 bis 200 keV) werden von der potenziellen Mine reflektiert und liefern mit Hilfe von Detektoren ein Bild. Wird zusätzlich mehrfach getreute Röntgenstrahlung detektiert, kann auch die Dichte bestimmt und somit Stickstoff in Dünger und organischen Stoffen unterschieden werden [JD03]. Es existieren Vorschläge, 20 cm tiefe Löcher in den Boden zu bohren und mit einer Röntgenquelle den Boden von unten zu durchleuchten. Dies würde einen Intensitätsgewinn mit sich bringen und nach keinen Hochleistungs-Röntgenquellen mehr verlangen [Gro03]. Das Verfahren der Röntgen-Rückstreuung weist die gleichen Probleme wie die Neutronen-Verfahren auf. Prototypen wiegen zu viel und benötigen große elektrische Leistungen. Ein tragbarer Detektor ist nicht in Sicht. Die maximale Eindringtiefe in den Boden liegt bei 10 cm und beschränkt das Verfahren auf nahe der Oberfläche liegende oder von Vegetation überwachsene Oberflächenminen.

2.6.8 Kombination von Sensoren

Wie aus dem letzten Abschnitt hervorgeht, existiert kein Verfahren, das für jede Situation geeignet wäre. Der Minenräumer muss je nach vermutetem Minentyp, Bodenbeschaffenheit und Witterungsverhältnissen das passende Werkzeug aus einem „Werkzeugkasten“ auswählen. Das Werkzeug muss einfach genug sein, um durch Menschen vor Ort bedient zu werden. Auch kann es sein, dass sich Technologien als zu teuer erweisen.

Eine weitere Verbesserung der Detektions- und eine Absenkung der Fehlalarmrate kann durch Sensorkombination erreicht werden. Damit ist die Verwendung von zwei oder mehr Verfahren gemeint, deren Messdaten durch Computerprogramme kombiniert werden und dem Minenräumer ein Bild des Geländes liefern.

2.7 Stand der Forschung / Technik

Heutzutage werden fast ausschließlich Metalldetektoren (siehe Abschnitt 2.6.1) und Suchnadeln zum Auffinden von Minen verwendet. Neue Technologien befinden sich in der Entwicklungs- und Erprobungsphase und könnten in einigen Jahren effektiveres Minenräumen möglich machen.

Ein vielversprechendes Verfahren ist die Kernquadrupolresonanz (NQR), die im Unterabschnitt 2.6.6 vorgestellt wurde. Ihre zwei großen Vorteile gegenüber den meisten anderen Verfahren sind ihre Anwendbarkeit auf metallfreie und metallarme Minen und die Möglichkeit, einen Fingerabdruck des Sprengstoffs zu erstellen und ihn zu identifizieren. Die Detektion von Minen mit dem Sprengstoff RDX konnte gezeigt werden, während sich die Detektion von TNT in minentypischen Mengen wegen des kleinen Signals als schwierig erweist.

Reine NQR als Detektionsverfahren für Sprengstoffe und Drogen wird bzw. wurde weltweit von einigen Gruppen untersucht. Das primäre Ziel dieser Arbeiten war es häufig, Sprengstoffe und Drogen in Gepäckstücken auf Flughäfen und in Postsendungen zu entdecken. Die schwierigere Anwendung der Minendetektion wurde oft erst später hinzugefügt.

Die bisherigen Arbeiten der einzelnen Gruppen sollen nun in nicht wertender alphabetischer Reihenfolge kurz zusammengefasst werden:

An der Universität von Ljubljana in Slowenien betreibt R. Blinc mit seiner und anderen Gruppen NQR vornehmlich mit Methoden der Doppelresonanz [Bli78]. Im Labor wurden Untersuchungen an 1 g TNT aus einer Landmine mit verschiedenen Verfahren durchgeführt [BSAu00]. Weitere Verfeinerungen und Ideen werden in [BAS04] vorgestellt. Forschungen zur Verwendung von inhomogenen Magnetfeldern bei Doppelresonanz-NQR, wie sie beim Außeneinsatz auftreten, wurden von Kollegen durchgeführt [LPT02]. Die Detektion von TNT im Feld konnte bis jetzt noch nicht demonstriert werden.

K. Darée vom deutsch-französischen Forschungsinstitut Saint-Louis (ISL) in Frankreich untersucht mit Hilfe von Computersimulationen die Möglichkeiten der NQR zur Minendetektion und berechnet Spulengeometrien für optimale Send- und Empfangseigenschaften. Er kommt zu dem Ergebnis, dass sich 10 g RDX und 40 g TNT in 10 cm Tiefe detektieren lassen sollten, 40 g RDX und 250 g TNT in 20 cm Tiefe

[Dar3a]. Für TNT korrigiert er diese Ergebnisse aber nach genaueren quantenmechanischen Betrachtungen auf 300 g in 15 cm Tiefe in 1 s bzw. 120 g in 1 min [Dar3b].

Allen N. Garroway vom Naval Research Laboratory (NRL) in Washington, DC, in den USA und seine Kollegen betreiben eine enge Zusammenarbeit mit der Firma Quantum Magnetics mit Sitz in San Diego. Seit 1983 beschäftigt sich das NRL mit der Sprengstoffdetektion auf der Basis von NMR und seit 1987 wenden sie das Verfahren der NQR zur Detektion von Sprengstoffen und Drogen an [GBM⁺01]. Hervorzuheben sind hier apparative und methodische Verbesserungen. Optimierte Oberflächenspulen sollen das Signal-zu-Rausch Verhältnis verbessern und die zu untersuchende Region stärker begrenzen [BGM91]. Elektromagnetisches Rauschen aus der Umgebung konnte durch eine zweite gegenläufige Spule verringert werden [SGM8a]. Die Hauptquellen des Rauschens der Apparatur selbst wurden ebenfalls untersucht [SGM8b], ebenso die Verbesserung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses bei Veränderung der Distanz zur Bodenoberfläche [SGM8c]. Auf technische Anforderungen wird in [HBC⁺8a] eingegangen und die Ergebnisse eines Prototyps eines Detektors für TNT und RDX werden vorgestellt [HBC⁺8b; HBC⁺99]. Die Verwendung von zirkular polarisierter RF-Strahlung [MSG1a] und der Technik des adiabatischen schnellen Schaltens (AFP, adiabatic fast passage) [MG4a] erhöhen ebenfalls das Signal. Eine Zusammenfassung der letzten Arbeiten bietet [SGMS03] und in einer populärwissenschaftlichen Art auch [MB4b].

Die Gruppe um Prof. V. S. Grechishkin von der staatlichen Universität von Kalinin-grad in Russland verwendet die Methode der NQR schon länger [GAS83]. Bereits 1984 führte seine Gruppe NQR-Messungen an RDX und HMX mit einem vorhandenen Spektrometer für das sowjetische Verteidigungsministerium durch. 10 g RDX wurde mit einem speziellen Spektrometer, welches 4 Ferrit-Antennen enthielt, in 20 cm Tiefe mit sog. Multipulsfolgen detektiert [Gre92; Gre94]. Damit konnten PW-4-, TS-6- und TS-2,5-Minen über ihre NQR-Signale gefunden werden. Mit Hilfe von indirekten Messmethoden [GS96], bei denen eine Messung des Stickstoffs über den Wasserstoff erfolgt, konnten einige Rauschgifte wie Kokain oder Heroin auf diese Weise vermessen werden [GS97]. Von diesem Verfahren kann auch die Sprengstoffdetektion profitieren. Über eine indirekte Messung kann auf mehrere Sprengstoffe gleichzeitig untersucht werden. Ein Quadratmeter Boden kann in 20 s auf RDX bis zu 10 cm Tiefe abgesucht werden. Dieses auch für TNT zu erreichen, war bis jetzt nicht möglich.

V. P. Anferov und G. V. Mozjoukhine entstammen der Gruppe um Prof. Grechishkin. Sie bauten in Zusammenarbeit mit der SEE Corporation Limited aus Bentley in Australien ein Spektrometer für die Detektion von Stickstoff in Sprengstoffen. 150 g Sprengstoff, der zu 92% aus RDX bestand, konnte in 22 cm Entfernung in 81 s detektiert werden. Mozjoukhine beschäftigt sich auch mit der Zweifrequenzanregung. Hier werden zwei bestimmte Frequenzen eingestrahlt und eine dritte gemessen. Dies ergibt weniger Störungen und wurde an Natriumnitrit demonstriert

[Moz00]. RDX bereitet hier aber im Gegensatz zu HMX Probleme. Die Theorie dahinter ist [Moz03] zu entnehmen.

V. T. Mikhaltsevich und T. N. Rudakov kamen auch von der staatlichen Universität von Kaliningrad in Russland, arbeiten aber mittlerweile bei der Firma QR-Sciences Limited in Cannington in Australien. Mit einem Selbstbauspektrometer, das zwischen 0,5 MHz und 10 MHz arbeitet, wurde 50 g RDX in 12 s in 10 cm Entfernung von der Spule gemessen. Bei einem maximale Abstand von 25 cm wurden die italienischen Minen TS-2,5 und TS-4 mit einer Wahrscheinlichkeit von 97% detektiert [RBM7b]. Ansonsten beschäftigen sich die Forscher sehr mit der Anwendung und Optimierung von Multipulsfolgen für RDX [RMS7a; RB98; RMF⁺4a]. Eine Untersuchung von orthorhombischem TNT und eine kurze theoretische Analyse der beiden verwendeten Pulsfolgen wird in [MR4b] vorgestellt. Die NQR-Übergangsfrequenzen und ihre jeweiligen Relaxationszeiten und Temperaturkoeffizienten sind dort tabelliert. Ähnliche Untersuchungen zu HMX sind in [RHMC4b] zu finden. Mit Multipulsfolgen können die störenden Effekte des piezoelektrischen und des magnetoakustischen Nachklings minimiert werden [MRF⁺4a].

Die Gruppe um B. Nogaj von der A. Mickiewicz Universität in Poznań in Polen hat sich auf die Gepäckkontrolle spezialisiert. Neben automatischen Auswertungen von NQR-Messungen [Nog88] wurde die Temperaturabhängigkeit von kommerziellem TNT untersucht, da einige Gruppen NQR-Signale bei Raumtemperatur messen konnten und andere nicht. Es wird vermutet, dass bei ungefähr 100 K einen Phasenübergang existiert, der bei reineren TNT-Sorten nicht auftritt [ONta]. In einer 70 l-Spule konnten 230 g PMW-8 in 10 s und 100 g in 30 s mit einer Detektionswahrscheinlichkeit von mehr als 90% nachgewiesen werden [ONtb]. PMW-8 ist ein Plastiksprengstoff, der 81% RDX enthält.

King und De Los Santos arbeiteten 1972 an Geräten zur Sprengstoffdetektion [KDLS04]. Anhand der spezifischen Relaxationszeiten bei ganz bestimmten Magnetfeldern versuchten sie die Sprengstoffe RDX und TNT zu identifizieren. Mit einem 100 kW-Sender konnten sie Sprengstoff im Abstand von 15 cm detektieren, bei Bewegung war noch in einem Abstand von 5 cm eine Detektion möglich.

J. A. S. Smith arbeitet schon seit Jahrzehnten mit NQR [Smi1a; Smi1b; Smi1c; Smi1d]. Bis ungefähr 1996 galt sein Interesse scheinbar eher ihrer Didaktik und der Theorie [Smi87; SS98]. 1995 untersuchte er die Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Zeiten und Frequenzen der Sprengstoffe HMX und besonders RDX und baute einen Detektorprototypen mit einer 200 l-Spule für den Einsatz in Flughäfen [Smi95]. Die Probleme beim Detektieren von RDX-haltigen Minen bespricht [RS96] und berichtet von der erfolgreichen Detektion von einer Menge RDX in 14 cm Entfernung, die dem Inhalt einer Personenabwehrmine entsprechen soll. Erste Messungen an TNT und Lösungen für Interferenzprobleme bei der Minendetektion wurden 2000 vorgestellt [PRS00]. Genauere Untersuchungen an TNT in Hinblick auf die Minendetektion sind in [SRDG03] zu finden. Ein NQR-Detektor

der etwas anderen Art ist für die Detektion von Ammoniumnitrat in Fahrzeugen entwickelt worden [BGH⁺04]. Ammoniumnitrat ist ein häufig bei Selbstmordanschlägen verwendeter Sprengstoff.

T. Hirschfeld und S. M. Klainer arbeiteten beide für die Firma Block Engineering Inc. aus Cambridge in Massachusetts, USA. Während dieser Zeit bauten sie ein NQR-Spektrometer für die entfernte Detektion von Stickstoff-14 Komponenten. Neben der Aufnahme des TNT-Spektrums bei 77 K in einer Spule, konnte 50 g RDX innerhalb von 12 s in 6 cm bzw. 10 cm Entfernung detektiert werden. Der maximale Abstand betrug 20 cm [HK80].

Da mittlerweile einige Firmen an Forschung und Entwicklung zur Landminendetektion mit Hilfe der NQR beteiligt sind, wurden bereits viele Patente auf diesem Gebiet gewährt (z. B. [BGM93; BGY94; PS95; RS98]).

2.8 Ziel dieser Arbeit

Wie an den im vorhergehenden Abschnitt vorgestellten Arbeiten zu erkennen ist, stellt die Detektion von TNT-haltigen Minen mit Hilfe der NQR ein Problem dar. Die Stärke des bei diesem Verfahren detektierten Signals ist vergleichbar mit dem Rauschen der Spule selbst und damit sehr schwach. Die NQR ist aber trotz alledem prinzipiell ein idealer Kandidat für die Detektion. Im Abschnitt 2.5 wurde gezeigt, dass 43% der Minentypen als Sprengstoff nur TNT enthalten. Sollten diese Minentypen zusätzlich so gut wie kein Metall enthalten, bleiben neben der NQR kaum weitere Verfahren zu ihrer Detektion übrig. Aus diesem Grund konzentriert sich diese Arbeit auf den Sprengstoff TNT.

Ziel dieser Arbeit ist es, den Vorteil der eindeutigen Identifikation des Sprengstoffs mit Hilfe der NQR zu bewahren und für ein stärkeres Signal bei der Detektion zu sorgen. Wie im Abschnitt 3.7 zu sehen ist, kann dies mit Hilfe zusätzlicher Magnetfelder und noch vorzustellenden Kreuzrelaxations- und Doppelresonanzverfahren realisiert werden. Bevor TNT gemessen wurde, fanden Untersuchungen an Hexamethylentetramin, Harnstoff und Paranitrotoluol statt, um die Apparatur zu testen.

Mit Hilfe dieser Methoden werden Eigenschaften (wie z.B. charakteristische Zeiten) von TNT untersucht, die für eine spätere Detektion von Bedeutung sind. Um die Untersuchungen zu überprüfen und auch von der theoretischen Seite her zu verstehen, wurden zu den Messungen ergänzende Simulationen durchgeführt.

„Unsere Theorien sind unsere Erfindungen. Sie sind nie mehr als kühne Vermutungen, Hypothesen; von uns gemachte Netze, mit denen wir die wirkliche Welt einzufangen versuchen.“

Karl R. Popper

„Die Theorie sollte nie vergessen, dass sie nichts weiter ist als angewandte Praxis.“

Gabriel Laub

„Das Buch der Natur ist mit mathematischen Symbolen geschrieben.“

Galileo Galilei

3

NMR–Theorie

Wie die Überschrift zu diesem Kapitel schon vermuten lässt, sollen hier nun die physikalischen Grundlagen vorgestellt werden, auf denen die durchgeführten Messungen und Simulationen beruhen. Ausführlichere Darstellungen sind in den Vorlesungsskripten [Bun01] und [Stö92] oder auch in den Standardwerken [FR81] und [Sli96] zu finden. Um das Verständnis zu fördern werden einige Sachverhalte klassisch dargestellt, ansonsten findet die Quantenmechanik Anwendung.

3.1 Grundlagen der magnetischen Kernspinresonanz

Die magnetische Kernspinresonanz (NMR) eröffnet Möglichkeiten, Strukturaufklärung zu betreiben und dynamische Prozesse auf molekularer Ebene zu betrachten. Sie findet Anwendung in Physik, Chemie, Materialwissenschaften bis hin zur Medizin. Das Untersuchungsobjekt in der NMR ist der Kernspin respektive ein Ensemble von Kernspins. Die meisten Atomkerne besitzen in ihrem Grundzustand einen von Null verschiedenen Kernspin. Mit diesem verknüpft ist ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ gemäß

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} = \gamma \vec{J}, \quad (3.1)$$

wobei \vec{J} der Drehimpuls, \vec{I} der Kernspin, \hbar das Plancksche Wirkungsquantum $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J/Hz dividiert durch 2π ist und γ das sog. gyromagnetische Verhältnis

Kern	Spin I	nat. Häufigkeit / %	$\gamma/(2\pi) / (\text{MHz} \cdot \text{T}^{-1})$	$eQ / (e \cdot 10^{-24} \text{cm}^2)$
^1H	1/2	99,98	42,58	0
^{14}N	1	99,63	3,07	+0,0156

Tabelle 3.1: In dieser Arbeit in den Proben enthaltene Sondenkerne (berechnet aus Angaben in [Bru99]). Die Angaben in der Spalte $\gamma/(2\pi)$ entsprechen den Übergangsfrequenzen in MHz bei einer magnetischen Flussdichte von 1T. Die letzte Spalte enthält die Quadrupolmomente, wie sie in der Literatur zu finden sind [CN88].

darstellt, welches eine kernspezifische Konstante ist. Ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ kann in Analogie zu einer kleinen Kompassnadel gesehen werden. Für die Kerne des Wasserstoffs (^1H , oft einfach als Protonen bezeichnet) und des Stickstoffs (^{14}N) sind in Tabelle 3.1 Werte angegeben [Bru99].

Das Interesse liegt bei NMR–Untersuchungen selten allein auf dem Kern, sondern meistens auf der Probe. Ein Atomkern tritt mit seinen Nachbarn und ganz allgemein der Umgebung über seine magnetischen wie auch elektrischen Eigenschaften in Wechselwirkung. Alle nicht gesondert betrachteten Einflüsse auf den Atomkern werden unter der Bezeichnung „Gitter“ subsumiert. Einerseits beeinflusst die lokale Umgebung den Kern, andererseits kann aber auch ein Experimentator einen Kern von außen beeinflussen. Eine Möglichkeit ist ein von außen angelegtes statisches Magnetfeld. Der Konvention nach wird die Richtung dieses Feldes in z –Richtung des Laborkoordinatensystems gelegt. Die mit derzeitigen Magneten in der NMR erzeugten magnetischen Flussdichten liegen typischerweise zwischen 0 und 20 T.

Die klassische Wechselwirkung eines magnetischen Moments $\vec{\mu}$ mit einem Magnetfeld $\vec{B}_0 = B_0 \cdot \vec{e}_z$ kann unter Verwendung von (3.1) quantenmechanisch durch den Zeeman–Hamiltonoperator ausgedrückt werden:

$$\mathcal{H}_Z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma B_0 \hbar I_z = -\omega_0 \hbar I_z \quad (3.2)$$

Der Ausdruck $\omega_0 = \gamma B_0$ wird als Larmorfrequenz bezeichnet [Mea98]. Der Eigenwert des Operators I_z ist die magnetische Quantenzahl m , welche die Werte $-I, -I+1, \dots, I-1, I$ annehmen kann.

$$I_z |I, m\rangle = m |I, m\rangle \quad (3.3)$$

Die Entartung der $2I+1$ Zustände wird durch das angelegte Magnetfeld aufgehoben. Die Energiedifferenz ΔE zwischen benachbarten Energieniveaus ist damit

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (3.4)$$

und liegt für Flussdichten von 1 T nur in der Größenordnung von 10^{-26} J. Das Besetzungsverhältnis der Energieniveaus ist über die Boltzmann-Verteilung gegeben (3.5) und es kann ähnlich zur klassischen Thermodynamik einem Spinsystem eine Temperatur zugeordnet werden. Im Gegensatz zur klassischen Thermodynamik, in der die Temperatur auf Grund kinetischer Eigenschaften von Teilchen zwischen 0 K und fast beliebig hohen Werten liegen kann, sind bei Systemen mit einer endlichen Anzahl von Energieniveaus auch negative Temperaturwerte möglich, wobei negative Temperaturen heißer sind als positive [Gol70]. Da dieses Besetzungsverhältnis außer bei extrem niedrigen Temperaturen sehr nahe bei Eins liegt, wird häufig die Hochtemperaturnäherung angewandt:

$$\frac{N_i}{N_j} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \simeq 1 - \frac{\Delta E}{k_B T} \quad (3.5)$$

$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K ist die Boltzmann-Konstante und T die thermodynamische Temperatur. Bei einer Temperatur von 293 K und einer Flussdichte von 1 T ergibt sich ein Besetzungsverhältnis von $1 - 7 \cdot 10^{-6}$. Dieser geringe Besetzungsunterschied bewirkt eine makroskopische Magnetisierung der Probe, welche in der NMR gemessen wird. Die Gleichgewichtsmagnetisierung einer Probe in einem Magnetfeld \vec{B}_0 ergibt sich durch eine Summation über die magnetischen Dipolmomente μ_i aller Kerne bezogen auf das Probenvolumen V . Beschrieben wird diese durch das Curie-Gesetz

$$M_0 = \frac{N}{V} \cdot \frac{\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} \cdot B_0. \quad (3.6)$$

N/V ist hier die Spindichte. Die Richtung der Magnetisierung M_0 im thermischen Gleichgewicht ist durch die Richtung des äußeren Magnetfelds B_0 gegeben.

In der NMR kann über das Erreichen der Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 Informationen über die Probe gewonnen werden. Wird die Magnetisierung aus dem Gleichgewicht gebracht, kehrt sie gemäß der sogenannten Bloch-Gleichung [Blo46] in dieses zurück:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_0 - \frac{M_x \vec{e}_x + M_y \vec{e}_y}{T_2} - \frac{(M_z - M_0) \vec{e}_z}{T_1} \quad (3.7)$$

Der erste Term rechts vom Gleichheitszeichen beschreibt die Bewegung der Gesamtheit der magnetischen Momente in einem Magnetfeld $\vec{B}_0 = B_0 \cdot \vec{e}_z$. Dieser Term ändert nicht den Betrag der Magnetisierung \vec{M} , wohl aber ihre Richtung. Der Vektor der Magnetisierung \vec{M} präzediert auf einem Konus um das Magnetfeld \vec{B}_0 und führt somit eine Rotation um \vec{B}_0 aus. Die Rotationsfrequenz ist γB_0 und

damit identisch mit der oben erwähnten Larmor-Frequenz ω_0 . Typische Präzessionsfrequenzen liegen mit 10 MHz bis 1 GHz im Radio- und Funkfrequenzbereich. Die restlichen zwei Terme beschreiben das Bestreben der Magnetisierung, zurück ins Gleichgewicht zu gelangen. Es handelt sich um sog. Relaxationsterme. T_2 ist die transversale Relaxationzeit (in Bezug auf das entlang der z -Richtung liegende Magnetfeld) und beschreibt die exponentielle Abnahme der Transversalkomponenten M_x und M_y der Magnetisierung. Die z -Komponente der Magnetisierung M_z ändert sich exponentiell mit der longitudinalen Relaxationszeit T_1 und strebt ihrem durch das Curie-Gesetz (3.6) gegebenen Gleichgewichtswert M_0 entgegen. Es sollte angemerkt werden, dass die Bloch-Gleichung eine phänomenologische Gleichung ist. So ist T_1 beispielsweise nicht konstant, sondern hängt u. a. vom Magnetfeld und der Temperatur ab. Für die Relaxationszeiten gilt $T_1 \geq T_2$. Für Flüssigkeiten gilt $T_1 \approx T_2$, im Festkörper ist $T_1 \gg T_2$. Weitere Details zur Relaxation sind in Abschnitt 3.6 zu finden.

3.2 Zeitlich veränderliche Magnetfelder

Andere Einflüsse als die dominierende Wechselwirkung werden i. a. im rotierenden Koordinatensystem betrachtet. Bei Verwendung der Quantenmechanik entspricht dieses Koordinatensystem der Betrachtung im Wechselwirkungsbild. Bezogen auf den Fall eines starken äußeren Magnetfelds bedeutet dies, dass die z -Achsen des Labor- und des rotierenden Koordinatensystems zusammenfallen und Letzteres sich mit der Larmor-Frequenz $\vec{\omega}_0 = \gamma \vec{B}_0$ im ortsfesten Laborkoordinatensystem dreht. Der sich im rotierenden Koordinatensystem befindliche Beobachter sieht dann eine unbewegte Magnetisierung. Das effektive Magnetfeld \vec{B}_{eff} in diesem System verschwindet somit

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 - \frac{\vec{\omega}_0}{\gamma}, \quad (3.8)$$

wobei das gyromagnetische Verhältnis γ sowohl positiv als auch negativ sein kann. Die Bloch-Gleichung (3.7) gilt auch im rot. Koordinatensystem, wenn \vec{B}_0 durch \vec{B}_{eff} ersetzt wird.

Beeinflusst werden kann die Magnetisierung u. a. durch zeitlich veränderliche magnetische Wechselfelder. Über eine Spule wird senkrecht zum statischen Magnetfeld \vec{B}_0 ein linear polarisiertes Wechselfeld mit der Amplitude $2B_1$ angelegt. Die Überlagerung beider Magnetfelder ergibt

$$\vec{B}_0 = (2B_1 \cos(\omega t + \varphi), 0, B_0). \quad (3.9)$$

Das linear polarisierte Feld kann in zwei zirkular polarisierte Felder mit entgegengesetztem Drehsinn aufgespalten werden:

$$\begin{aligned} 2B_1 \cos(\omega t + \varphi) \vec{e}_x &= B_1 (\cos(\omega t + \varphi) \vec{e}_x + i \sin(\omega t + \varphi) \vec{e}_y) \\ &+ B_1 (\cos(\omega t + \varphi) \vec{e}_x - i \sin(\omega t + \varphi) \vec{e}_y) \end{aligned} \quad (3.10)$$

Eines der Felder besitzt den gleichen Drehsinn wie die Spins und kann auf sie einwirken, wenn die Resonanzbedingung erfüllt ist, d. h. die Frequenz ω des Hochfrequenzfeldes nahe der Larmor-Frequenz ω_0 liegt. Die entgegengesetzt rotierende Komponente verschiebt die Resonanzfrequenz minimal proportional zu $B_1^2 / (16B_0^2)$ [BS40], kann aber in praktisch allen Fällen in der NMR vernachlässigt werden. Im rot. Koordinatensystem erscheint je nach Vorzeichen des gyromagnetischen Verhältnisses γ die eine Komponente statisch, während die andere mit der doppelten Larmorfrequenz $2\omega_0$ rotiert. Das effektive Magnetfeld im rotierenden Koordinatensystem ist dann gegeben durch

$$\vec{B}_{eff} = (B_1 \cos \varphi, B_1 \sin \varphi, 0) . \quad (3.11)$$

Während in der Anfangszeit der NMR kontinuierlich Hochfrequenz (sog. cw-NMR, continuous wave) zur Beeinflussung der Magnetisierung eingestrahlt wurde, verwendet die moderne NMR meistens kurze Hochfrequenzpulse (sog. gepulste NMR). Da die Bloch-Gleichungen bei Verwendung des effektiven Magnetfelds \vec{B}_{eff} auch im rot. Koordinatensystem gültig sind, kann bei entsprechender Wahl des Phasenwinkels φ die Magnetisierung um eine beliebige Achse in der x - y -Ebene des rotierenden Koordinatensystems gedreht werden. Der resultierende Drehwinkel θ ergibt sich aus dem gyromagnetischen Verhältnis γ der untersuchten Kernsorte, der Stärke des Magnetfelds B_1 und der Zeitdauer t_p , in der das Hochfrequenzfeld eingestrahlt wird (sog. HF-Puls).

$$\theta = \gamma B_1 t_p \quad (3.12)$$

Bei geeigneter Wahl des Phasenwinkels φ kann die Magnetisierung, die zu Beginn eines Experiments in z -Richtung gelegen haben möge, z. B. um die y -Achse ($\varphi = \pi/2$) um 90° gedreht werden. Durch diesen $\pi/2$ -Puls wird die Magnetisierung in der x - y -Ebene maximal und damit auch das Messsignal, welches in der Empfangsspule induziert wird. Analog lässt sich mit einem Puls der doppelten Zeitspanne (π -Puls) die Magnetisierung invertieren und findet sich dann in $-z$ -Richtung wieder. Da Pulse im Experiment nicht instantan ein- und ausgeschaltet werden können, entspricht die Zeitdauer eines realen π -Pulses nur ungefähr der doppelten Zeitspanne eines realen $\pi/2$ -Pulses. Für gewöhnlich werden starke Pulse

angenommen, d. h. die Pulsdauer ist deutlich kürzer als die transversale Relaxationszeit T_2 und das \vec{B}_1 -Feld hinreichend stark ($t_p \ll T_2$). Bei Simulationen kann dann davon ausgegangen werden, dass die Magnetisierung während eines Pulses in erster Näherung nicht durch Relaxation oder andere Effekte beeinflusst wird.

3.3 Elektromagnetische Wechselwirkungen

Magnetische und elektrische Felder können einen Atomkern und dessen Spin beeinflussen. Solche Felder können sowohl externer als auch interner Natur sein. Alle hier vorgestellten Wechselwirkungen lassen sich aus den vier Maxwell'schen Grundgleichungen der Elektrodynamik herleiten [Stö92]. Im molekularen Koordinatensystem, welches fest mit dem Molekül verbunden ist, lassen sich diese Wechselwirkungen besonders einfach in ihrer Hauptachsenform darstellen. Für Simulationen und die theoretische Beschreibung von NMR-Experimenten kann mit Hilfe von geeigneten Transformationen zu anderen Koordinatensystemen gewechselt werden. Quantenmechanisch werden Wechselwirkungen durch Hamiltonoperatoren beschrieben, von denen die Wichtigsten im Folgenden vorgestellt werden sollen.

3.3.1 Zeeman-Hamiltonoperator

Die für gewöhnlich in der NMR stärkste Wechselwirkung ist die sog. Zeeman-Wechselwirkung, die schon auf Seite 26 vorweggenommen wurde. Die quantenmechanische Beschreibung für die Wechselwirkung eines magnetischen Momentes $\vec{\mu}$ mit einem statischen Magnetfeld $\vec{B}_0 = B_0 \cdot \vec{e}_z$ lautete

$$\mathcal{H}_Z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma B_0 \hbar I_z = -\hbar \omega_0 I_z. \quad (3.13)$$

Für ein entlang der x -Achse eingestrahltes Radiofrequenzfeld $\vec{B}_{RF} = 2B_1 \cos(\omega t) \vec{e}_x$ ergibt sich ein ähnlicher Ausdruck:

$$\mathcal{H}_{RF} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{RF} = -2\omega_1 \hbar I_x \cos(\omega t) \quad (3.14)$$

Analog zur in (3.2) definierten Larmor-Frequenz ω_0 ist $\omega_1 = \gamma B_1$. Die in Abschnitt 3.2 erwähnte Betrachtung im quantenmechanischen Wechselwirkungsbild bzw. rotierenden Koordinatensystem ergibt ein statisches Feld.

$$\mathcal{H}_{RF,WW} = -\omega_1 \hbar I_x \quad (3.15)$$

3.3.2 Chemische Verschiebung

Neben dem Einfluss des äußeren Magnetfelds \vec{B}_0 auf den Atomkern existiert auch eine Wechselwirkung mit den Elektronen, da auch Elektronen ein magnetisches Moment besitzen. Einerseits polarisiert das Magnetfeld die Elektronen genauso wie die Atomkerne. Dieser Effekt erhöht die Feldstärke am Kernort und wird paramagnetische Verschiebung genannt. Andererseits induziert es Ströme in den Elektronenwolken, die ein Magnetfeld hervorrufen, welches dem äußeren Feld entgegengesetzt gerichtet ist. Das induzierte Feld schwächt das Magnetfeld am Kernort ab und bewirkt die diamagnetische Verschiebung. Für den Spektroskopiker sind die Anteile nicht zu trennen und somit ist nur die Gesamtverschiebung $\sigma = \sigma_p + \sigma_d$ interessant, welche sich durch einen Tensor 2. Stufe darstellen lässt. Das lokale Magnetfeld am Kernort ist damit

$$\vec{B}_l = \vec{B}_0 - \sigma \vec{B}_0 \quad (3.16)$$

Der Hamilton-Operator der chemischen Verschiebung ist vollkommen äquivalent zum Zeeman-Hamiltonoperator (3.13) mit dem einzigen Unterschied, dass der Tensor der chemischen Verschiebung das äußere Magnetfeld $\vec{B}_0 = B_0 \cdot \vec{e}_z$ „modifiziert“.

$$\mathcal{H}_{CS} = -\gamma \hbar \vec{I} \sigma \vec{B}_0 = -\gamma \hbar B_0 (\sigma_{xz} I_x + \sigma_{yz} I_y + \sigma_{zz} I_z) \quad (3.17)$$

Besteht der Hamiltonoperator aus einem starken \mathcal{H}_0 und einem schwachen Anteil \mathcal{H}_1 , so wird \mathcal{H}_1 unter dem Einfluss von \mathcal{H}_0 zeitabhängig:

$$\mathcal{H}_{1,rot} = \exp(i\mathcal{H}_0 t) \mathcal{H}_1 \exp(-i\mathcal{H}_0 t) \quad (3.18)$$

Bei Mittelung über eine Periode T bleibt der sogenannte Säkularanteil übrig, welcher mit dem Zeeman-Hamiltonoperator kommutiert. Die Periode T für die Zeeman-Wechselwirkung als dominierender Term ist $2\pi/\omega_0 = 2\pi/\gamma B_0$. Für die chemische Verschiebung lautet der säkulare Anteil

$$\mathcal{H}'_{CS} = -\gamma \hbar B_0 \sigma_{zz} I_z \quad . \quad (3.19)$$

Der nicht-säkulare Anteil trägt zur Relaxation bei.

Im molekularen Koordinatensystem besitzt der Tensor der chemischen Verschiebung Diagonalforn ($\sigma_{ij,MS} = 0$ für $i \neq j$). Dies hat zur Folge, dass σ im Laborkoordinatensystem von der Orientierung des Moleküls abhängig ist. Ähnlich wie in der elektrischen Quadrupolwechselwirkung in Abschnitt 3.3.4 kann diese Wechselwirkung in einen isotropen und einen orientierungsabhängigen Anteil aufgespalten werden. Aus diesen Anteilen lassen sich Informationen bezüglich Struktur und Orientierung gewinnen.

3.3.3 Dipolare Wechselwirkung

Das Dipolmoment $\vec{\mu}_S$ eines Spins \vec{S} erzeugt ein Magnetfeld \vec{B}_S , welches auf einen weiteren Spins \vec{I} einwirken kann. Dies gilt für Elektronen- wie Kernspins gleichermaßen. Zwar handelt es sich hierbei wieder um die Interaktion eines magnetischen Moments mit einem Magnetfeld, aber nun liegt eine Zwei- bzw. Vielteilchenwechselwirkung vor. Mit der bereits oft verwandten Beziehung (3.1) ergibt sich aus der klassischen Gleichung für die Wechselwirkungsenergie der Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}_{DD} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_S = \frac{\mu_0 \hbar^2 \gamma_I \gamma_S}{4\pi r_{IS}^3} \left[\vec{I} \vec{S} - \frac{3 \left(\vec{I} \vec{r}_{IS} \right) \left(\vec{S} \vec{r}_{IS} \right)}{r_{IS}^2} \right]. \quad (3.20)$$

$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ V s A}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ist die Permeabilität, γ_I bzw. γ_S sind die gyromagnetischen Verhältnisse der beteiligten Spins und \vec{r}_{IS} ist der Verbindungsvektor zwischen ihnen. Der säkulare Anteil des dipolaren Hamilton-Operators lautet

$$\mathcal{H}'_{DD} = \frac{\mu_0 \hbar^2 \gamma_I \gamma_S}{4\pi r_{IS}^3} \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \alpha) \left[3I_z S_z - \vec{I} \vec{S} \right], \quad (3.21)$$

wobei α der Winkel zwischen dem Verbindungsvektor \vec{r}_{IS} und dem äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 ist.

Der Hamilton-Operator \mathcal{H}_{DD} aus (3.20) kann beispielsweise wie bei [Sli96] in sechs Terme (das sog. dipolare Alphabet) oder aber, was für numerische Simulationen geschickter ist, in spin- und orientierungsabhängige Anteile gesplittet werden [Kim97]:

$$\mathcal{H}_{DD} = a_D \sum_{m=-2}^2 (-1)^m F_m(\theta, \varphi) T_{2,-m}(I, S) \quad (3.22)$$

Die Stärke der Kopplung ist durch $a_D = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{r_{IS}^3}$ gegeben. Die orientierungsabhängigen Terme $F_m(\theta, \varphi)$ lauten

$$F_0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{2}} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (3.23)$$

$$F_{\pm 1}(\theta, \varphi) = 3 \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad (3.24)$$

$$F_{\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{9}{4}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} \quad (3.25)$$

und die spinabhängigen Terme $T_{2,m}(I, S)$ sind gegeben durch

$$\begin{aligned}
 T_{2,0}(I,S) &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left[3I_z S_z - \vec{I} \vec{S} \right] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left[2I_z S_z - \frac{1}{2} (I_+ S_- + I_- S_+) \right]
 \end{aligned} \tag{3.26}$$

$$T_{2,\pm 1}(I,S) = \mp \frac{1}{2} [I_z S_{\pm} + I_{\pm} S_z] \tag{3.27}$$

$$T_{2,\pm 2}(I,S) = \frac{1}{2} I_{\pm} S_{\pm}. \tag{3.28}$$

$I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ und $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$ sind die Auf- bzw. Absteigeoperatoren, die Einquantenübergängen entsprechen. Gleichung (3.22) zeigt den dipolaren Hamilton-Operator in einer Form, die irreduzible Tensoren 2. Stufe $T_{2,m}(I,S)$ verwendet. Der Vorteil dieser Darstellung ist die einfache Transformation unter Rotationen. Die spinabhängigen Komponenten bleiben unverändert, werden aber mit Hilfe der orientierungsabhängigen Vorfaktoren $F_m(\theta, \varphi)$ anders gewichtet. Im Hauptachsensystem der dipolaren Wechselwirkung gilt $F_0(0,0) = \sqrt{6}$ und $F_{\pm 1, \pm 2}(0,0) = 0$.

3.3.4 Elektrische Quadrupolwechselwirkung

Neben den magnetischen besitzen Kerne auch elektrische Eigenschaften. Ein Atomkern besteht aus Neutronen und Protonen. Letztere tragen positive elektrische Ladung und bestimmen die Gesamtladung des Atomkerns. Bei Atomkernen mit Spin $I \geq 1$ kann es zu einer nichtsphärischen Ladungsverteilung $\rho(\vec{r})$ kommen. Der entsprechende Atomkern besitzt dann ein sogenanntes Quadrupolmoment Q .

Aus der klassischen Wechselwirkungsenergie W der Ladungsdichte $\rho(\vec{r})$ eines Atomkerns mit einem elektrischen Potenzial $V(\vec{r})$

$$W = \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d^3r \tag{3.29}$$

kann der Hamilton-Operator für die Quadrupolwechselwirkung hergeleitet werden. Dazu wird eine Multipolentwicklung des Potenzials am Kernort durchgeführt:

$$V(\vec{r}) = V(0) + \sum_i x_i \left. \frac{\partial V}{\partial x_i} \right|_{\vec{r}=0} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=x,y,z} x_i x_j \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\vec{r}=0} + \dots \tag{3.30}$$

Für die Indizes gilt $i, j = 1, 2, 3$. Die x_i bzw. x_j entsprechen den cartesischen Koordinaten x, y und z . Unter Verwendung der Abkürzungen V_i für die einfache und V_{ij} für die zweifache Ableitung folgt für die Energie W

$$W = V(0) \int \rho \, d^3r + \sum_i V_i \int x_i \rho \, d^3r + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} \int x_i x_j \rho \, d^3r + \dots \quad (3.31)$$

Der erste Term stellt die elektrostatische Energie des Kerns als Punktladung betrachtet dar ($q = \int \rho \, d^3r$) und ist unabhängig von der Orientierung des Kerns und somit für die Spektroskopie uninteressant. Der zweite Term enthält das elektrische Dipolmoment $\vec{\mu}_{el} = \int \vec{r} \rho(\vec{r}) \, d^3r$ und das elektrische Feld $\vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla} V(\vec{r})$. Das elektrische Dipolmoment verschwindet aber, da der Atomkern eine entsprechende Symmetrie aufweist.

Der dritte Term ist der sog. Quadrupolterm. Auf Grund der zweifachen Ableitung existieren neun Werte von V_{ij} . Im Hauptachsensystem, welches immer existiert, gilt

$$V_{ij} = 0 \quad \text{für} \quad i \neq j \quad . \quad (3.32)$$

Unter der Annahme, dass keine externen elektrischen Ladungen am Kernort vorhanden sind, muss außerdem die Laplace–Gleichung

$$\vec{\nabla}^2 V = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \sum_i V_{ii} = 0 \quad (3.33)$$

gelten (ansonsten muss die Poisson–Gleichung angewendet werden). Die letzten beiden Gleichungen haben zur Folge, dass die Quadrupolwechselwirkung mit nur zwei Parametern ausgedrückt werden kann. Der Quadrupolterm in Gleichung (3.31) kann mit

$$Q_{ij} = \int (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) \rho \, d^3x \quad (3.34)$$

$$\int x_i x_j \rho \, d^3x = \frac{1}{3} \left(Q_{ij} + \int \delta_{ij} r^2 \rho \, d^3x \right) \quad (3.35)$$

umgeschrieben werden zu

$$W_{quad} = \frac{1}{6} \sum_{i,j} \left(V_{ij} Q_{ij} + V_{ij} \delta_{ij} \int r^2 \rho \, d^3x \right) \quad . \quad (3.36)$$

Wegen der Gültigkeit der Laplace–Gleichung (3.33) verschwindet der zweite Term und wäre ansonsten unabhängig von der Orientierung des Kerns. Unter Verwendung des quantenmechanischen Dichteoperators, der eine Summation über die Orte der Protonen im Kern darstellt, lässt sich der quadrupolare Hamilton–Operator zunächst einmal angeben als

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij}^{op} \quad (3.37)$$

Mit Hilfe des nicht ganz trivialen Wigner–Eckart–Theorems (für eine explizite Herleitung und Anwendung sei auf [Sli96] verwiesen) kann Gleichung (3.37) mit Drehimpulsoperatoren folgendermaßen geschrieben werden:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} [V_{zz}(3I_z^2 - I^2) + (V_{xx} - V_{yy})(I_x^2 - I_y^2)] \quad (3.38)$$

Das in dieser Gleichung erscheinende Quadrupolmoment Q entspricht der Komponente Q_{zz} des Quadrupoltensors aus (3.34) und gibt die Abweichung der Kernladungsverteilung von der Kugelsymmetrie an. Kerne mit $Q = 0$ sind kugelsymmetrisch, mit $Q > 0$ sind prolat (wie eine Zigarre verzerrt) und mit $Q < 0$ oblat deformiert (wie ein Pfannkuchen zusammengedrückt). Damit ein Kern ein Quadrupolmoment besitzt, muss für seinen Spin $I \geq 1$ gelten.

Üblicherweise werden die Terme V_{zz} und $V_{xx} - V_{yy}$ durch den Feldgradienten eq und den Asymmetrieparameter η ausgedrückt.

$$eq = V_{zz} \quad \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (3.39)$$

Die Hauptachsen werden so gewählt, dass die Relation $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ gilt. Für den Asymmetrieparameter η sind damit Werte zwischen 0 und 1 möglich. Er beschreibt die Abweichung des elektrischen Feldgradienten von der Zylindersymmetrie, wobei die Achse des Zylinders der Richtung von V_{zz} entspricht. Damit ergibt sich die in der Literatur häufig zu findende Form des quadrupolaren Hamilton–Operators zu

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Q &= \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2)] \\ &= \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I^2 + \eta(I_+^2 + I_-^2)] \end{aligned} \quad (3.40)$$

Die Übergangsfrequenzen ν_- , ν_+ und ν_0 für einen Spin–1–Kern sind in Abbildung 3.1 zu sehen. Mit Hilfe von irreduziblen Tensoren geschrieben sieht der quadrupolare Hamiltonoperator wie folgt aus:

$$\mathcal{H}_Q = a_Q \sum_{m=-2}^2 (-1)^m A_m(\theta, \varphi) T_{2,-m}(I) \quad (3.41)$$

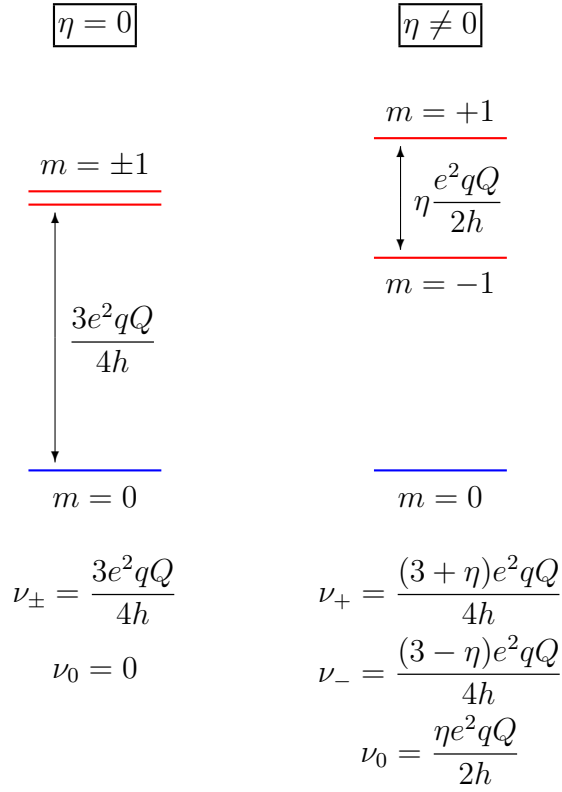


Abbildung 3.1: Übergangsfrequenzen eines Spin-1-Systems unter Quadrupolwechselwirkung. Auf der linken Seite sind die Energieniveaus für $m = \pm 1$ entartet, da der Asymmetrieparameter η hier Null ist. Daher existiert auch nur eine Übergangsfrequenz. Rechts spalten diese Niveaus auf und es sind drei Übergangsfrequenzen gegeben.

Die Stärke der Kopplung ist durch $a_Q = e^2qQ$ gegeben. Die orientierungsabhängigen Terme $A_m(\theta, \varphi)$ lauten

$$A_0(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (3.42)$$

$$A_{\pm 1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi} \quad (3.43)$$

$$A_{\pm 2}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} \quad (3.44)$$

und die spinabhängigen Terme $T_{2,m}(I)$ sind gegeben durch

$$T_{2,0}(I) = \frac{1}{\sqrt{6}} [3I_z^2 - \vec{I}^2]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}} [3I_z^2 - I(I+1)] \quad (3.45)$$

$$T_{2,\pm 1}(I) = \mp \frac{1}{2} [I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z] \quad (3.46)$$

$$T_{2,\pm 2}(I) = \frac{1}{2} I_{\pm}^2. \quad (3.47)$$

3.4 Quantenmechanische Betrachtung

Die klassische Betrachtung von Magnetisierungen hilft zwar der Anschauung, stößt aber schnell an ihre Grenzen. Tieferes Verständnis kann mit Hilfe der Quantenmechanik gewonnen werden.

Jeder Atomkern ist charakterisiert durch eine halb- oder ganzzahlige Quantenzahl, die Gesamtspinquantenzahl I , die mit dem Gesamtdrehimpulsoperator I^2 abgefragt werden kann. Die z -Komponente m des Drehimpulses (in Bezug auf eine gewählte Quantisierungsachse) ist über den Operator I_z erhältlich, wobei $m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$ gilt.

$$I^2 \Psi_{I,m} = \hbar^2 I(I+1) \Psi_{I,m} \quad (3.48)$$

$$I_z \Psi_{I,m} = \hbar m \Psi_{I,m} \quad (3.49)$$

Die Funktionen $\Psi_{I,m}$ sind Eigenfunktionen der Drehimpulsoperatoren I^2 und I_z . Mit ihnen läßt sich die Zustandsfunktion $\Psi(t)$ eines Kerns mit gegebenem Gesamtdrehimpuls als Summe schreiben. Alternativ (und vereinfachend) wird häufig die Bra-Ket-Schreibweise verwendet.

$$\Psi(t) = \sum_m c_m(t) \Psi_{I,m} \quad \Leftrightarrow \quad |\Psi(t)\rangle = \sum_m c_m(t) |I,m\rangle \quad (3.50)$$

Für die Eigenfunktionen gilt die Orthonormalität ($\int \Psi_{I,m}^* \Psi_{I,m'} d\tau = \langle \Psi_{I,m} | \Psi_{I,m'} \rangle = \delta_{m,m'}$, wobei $\delta_{m,m'} = 1$ für $m = m'$ und 0 sonst ist). Die Integration über den Spinraum wird in der Bra-Ket-Schreibweise zu einem Skalarprodukt. Die Faktoren $c_m(t)$ sind normiert und es gilt $\sum_m |c_m(t)|^2 = 1$.

Mit Hilfe von Operatoren können physikalische Größen abgefragt werden. Durch die Darstellung einer Funktion als Vektor transformieren Operatoren einen Vektor in einen anderen und können somit durch eine Matrix ausgedrückt werden. Aus diesem Grund wurde die Quantenmechanik früher oft Matrizenmechanik genannt. Der Vektor hat entsprechend der Quantenzahl m genau $2I+1$ Komponenten und die Matrix entsprechend $(2I+1)^2$ Elemente. Die Elemente eines Operators Q berechnen

sich damit zu $Q_{i,j} = \langle i | Q | j \rangle$. Beispielsweise ergeben sich die drei Operatoren für die Komponenten des Drehimpulses eines Spin-1/2-Systems zu

$$I_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad I_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.51)$$

Ein Hamiltonoperator \mathcal{H} beschreibt das physikalische System. Er kann aus klassischen Betrachtungen abgeleitet werden und bestimmt nicht nur das Energiespektrum, sondern auch die Entwicklung einer Zustandsfunktion in diesem System. Mit der Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} |\Psi(t)\rangle \quad (3.52)$$

kann gezeigt werden, dass ein System, welches sich zu Beginn in einem Eigenzustand befindet, in diesem Zustand bleibt. Die Zustandsfunktion schwankt aber periodisch mit einer komplexen Phase entsprechend ihrer Energie E des Eigenzustands. Damit oszilliert der Erwartungswert des magnetischen Moments in x -Richtung $\mu_x = \gamma I_x$ entsprechend der Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Zuständen. Dies entspricht exakt den Beobachtungen in der NMR, in der die Magnetisierung mit der Larmor-Frequenz ω_0 präzediert.

3.5 Dichtematrixformalismus

Sind nur sehr wenige Teilchen im System vorhanden, kann mit der Zustandsfunktion des Systems gerechnet werden. Bei üblicherweise makroskopischen Proben mit ca. 10^{23} Teilchen ist dies aber nicht mehr handhabbar. Hier kommt der Dichtematrixformalismus ins Spiel. Der Erwartungswert eines Operators Q kann ausgedrückt werden als

$$\langle Q \rangle = \sum_{m=-I}^I \sum_{m'=-I}^I c_m^* c_{m'} \langle I, m' | Q | I, m \rangle \quad (3.53)$$

Weitere Spins würden sich nur in den Koeffizienten c_m unterscheiden, weshalb über alle Spins gemittelt werden kann.

$$\langle I, m | \rho | I, m' \rangle = \rho_{m,m'} = \overline{c_m^* c_{m'}} \quad (3.54)$$

ρ ist die Dichtematrix. Ihre Diagonalelemente $\rho_{m,m}$ geben die Wahrscheinlichkeit an, einen Spin in diesem Eigenzustand vorzufinden. Es gilt $\text{Tr}(\rho) = \sum_m \rho_{m,m} = 1$. Für extrem tiefe Temperaturen wäre die Fermi-Dirac- bzw. Bose-Einstein-Statistik

zu verwenden, ansonsten sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten im thermischen Gleichgewicht durch die Boltzmann-Verteilung (3.5) gegeben:

$$\rho_{m,m} = \frac{\exp(-E_m/(k_b T))}{\sum_i \exp(-E_i/(k_b T))} \quad (3.55)$$

$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ist die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur in Kelvin. Wie schon in Abschnitt 3.1 erwähnt sind die Energiedifferenzen in der NMR sehr klein und es gilt $E_m \ll k_b T$. Damit ist der Besetzungsunterschied ebenfalls klein und es wird häufig die sog. Hochtemperaturnäherung verwendet:

$$\rho_{m,m} = \frac{1 - E_m/(k_b T)}{\sum_i 1 - E_i/(k_b T)} \quad (3.56)$$

In der NMR ($E = -\gamma \hbar B_0 I_z$) ergibt sich $\rho = a + b I_z$. Da die Konstanten bei Berechnungen unwichtig sind, wird meist mit dem reduzierten Dichteoperator $\sigma = I_z$ gearbeitet. Der Erwartungswert eines Operators Q ergibt sich über die Spur des Matrixproduktes der Dichtematrix mit dem gewünschten Operator. In Formelschreibweise sieht das folgendermaßen aus:

$$\langle Q \rangle = \text{Tr}(\rho Q) = \text{Tr}(Q \rho) . \quad (3.57)$$

Die Nichtdiagonalelemente beschreiben sog. Kohärenzen zwischen zwei Eigenzuständen und sind eng mit transversalen Komponenten der Magnetisierung verknüpft (vergleiche die Drehimpulsoperatoren I_x und I_y in Gleichung (3.51)). Die Phase gibt dann die Richtung der Transversalmagnetisierung eines Spins an. Im thermischen Gleichgewicht und für viele Spins ist aber jede Richtung gleich wahrscheinlich und die Kohärenzen verschwinden.

Die Dichtematrix beschreibt ein makroskopisches System so wie die Zustandsfunktion ein quantenmechanisches beschreibt. Und so wie die Schrödinger-Gleichung (3.52) den zeitlichen Verlauf der Zustandsfunktion unter der Einwirkung eines Hamilton-Operators \mathcal{H} beschreibt, so übernimmt die Liouville-von Neumann-Gleichung dies für den Dichteoperator

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \rho(t)] = \frac{i}{\hbar} [\rho(t), \mathcal{H}] . \quad (3.58)$$

Formal kann diese Gleichung für zeitunabhängige Hamiltonoperatoren durch

$$\rho(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t\right) \rho(0) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t\right) \quad (3.59)$$

gelöst werden. Für abschnittsweise zeitunabhängige Hamiltonoperatoren wird die Gleichung sukzessiv angewendet. Hiermit kann die Entwicklung der Dichtematrix in NMR-Experimenten berechnet werden. Mit (3.57) und dem Operator I_+ ergibt sich die messbare Quermagnetisierung.

Eine Transformation ins Wechselwirkungsbild der dominierenden Wechselwirkung vereinfacht oft die Berechnung. Ist dies die Zeeman-Wechselwirkung mit einem Magnetfeld in z -Richtung kann die Larmorpräzession eliminiert werden und die Transformation lautet

$$\mathcal{H}' = \exp(-\hbar\omega_0 I_z) \mathcal{H} \exp(\hbar\omega_0 I_z) . \quad (3.60)$$

Äquivalent ergibt sich $\rho'(t)$. Bis auf zu ersetzende Variablen sieht die Liouville-von Neumann-Gleichung (3.58) unverändert aus:

$$\frac{d}{dt}\rho'(t) = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}', \rho'(t)] = \frac{i}{\hbar} [\rho'(t), \mathcal{H}'] \quad (3.61)$$

3.6 Relaxation

In der Bloch-Gleichung (3.7) wurden die Relaxationszeiten T_1 und T_2 empirisch eingeführt und geben an, wie das thermische Gleichgewicht mit der Umgebung, dem sog. Gitter, erreicht wird.

$$M_x(t) = (M_x(0) \cos(\gamma B_z t) + M_y(0) \sin(\gamma B_z t)) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (3.62)$$

$$M_y(t) = (M_y(0) \cos(\gamma B_z t) - M_x(0) \sin(\gamma B_z t)) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (3.63)$$

$$M_z(t) = M_0 + (M_z(0) - M_0) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (3.64)$$

M_0 ist die durch das Curiegesetz (3.6) gegebene Anfangsmagnetisierung in z -Richtung. Die Lösung der Bloch-Gleichung ergibt einen einfach exponentiellen Verlauf der Magnetisierung. Dieser lässt sich auch über Betrachtungen in einem Zwei-Niveau-System herleiten [Sli96]. Die Transversalmagnetisierung beschreibt eine Präzession mit der Larmorfrequenz $\omega_0 = \gamma B_z$ in der x - y -Ebene. Von Interesse ist die transversale Relaxationszeit T_2 und besonders die longitudinale Relaxationszeit T_1 . Diese Zeiten werden auch als Spin-Spin- und als Spin-Gitter-Relaxationszeit bezeichnet.

Nun soll die Relaxation genauer beleuchtet werden. Veränderungen der Magnetisierung können nur durch Übergänge im Spinsystem hervorgerufen werden. Und diese Übergänge werden durch fluktuierende elektrische oder magnetische Felder induziert. Welchen Ursprungs sind diese Felder? Ein Beispiel ist die Reorientierung der Verbindung zwischen zwei Spins. Hier wird die dipolare Wechselwirkung moduliert. Ein anderes Beispiel sind Ortswechsel von Quadrupolkernen. Hier ändert sich der elektrische Feldgradient und damit die Quadrupolwechselwirkung. Dynamische Prozesse in der Probe führen also zu Relaxation (siehe z. B. [BPP48]). Sämtliche in Kapitel 3.3 vorgestellten Hamilton-Operatoren können zeitlich fluktuieren. Die longitudinale Relaxationszeit T_1 kann somit Hinweise auf interne fluktuierende Felder liefern.

Bei nicht vorhandener Quadrupol-Wechselwirkung sind diese Felder magnetischen Ursprungs. Behinderte Rotation und Diffusion von Atomen stellen häufig den größten Beitrag zur Relaxation. In Abwesenheit solcher internen Bewegungen wird die Relaxation durch paramagnetische Verunreinigungen bestimmt. Stammen diese Felder allerdings von Gitterschwingungen tragen sie nicht effektiv zur Relaxationszeit bei (T_1 liegt dann bei Zimmertemperatur in der Größenordnung von Stunden).

Ist Quadrupol-Wechselwirkung vorhanden, kann diese wesentlich mehr zur Relaxation beitragen als magnetische Wechselwirkungen. In einem Ionenkristall mögen Kerne ein magnetisches Moment μ und ein sich bewegendes Nachbarion die Ladung e haben. Eine Abschätzung der magnetischen Wechselwirkung ergibt $\mathcal{H}_m = \mu(\mu/r^3)$ und der elektrischen Wechselwirkung $\mathcal{H}_{el} = eQ(e/r^3)$. Die Übergangswahrscheinlichkeiten hängen quadratisch mit den Wechselwirkungen zusammen. Damit ergibt sich ein Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten von ungefähr $(e^2Q)^2/\mu^4 \sim 6 \cdot 10^4$ [CR57]. Die Zeit T_1 kann hier vier bis fünf Größenordnungen kleiner und die Relaxation entsprechend schneller ablaufen als bei rein magnetischer Relaxation. Auch Gitterschwingungen können hier besser wirken. In einem Gemisch aus normalem und deuteriertem Wasser ist die Relaxation von Deuterium sechsmal schneller als die des Wasserstoffs, obwohl das magnetische Moment des Deuteriums deutlich kleiner ist als das des Wasserstoffs. Trotz stärkerer Dipol-Dipol-Wechselwirkung kann dies nur durch eine noch stärkere Quadrupol-Wechselwirkung erklärt werden. Eine genauere Darstellung der genannten Wechselwirkungen ist in Abschnitt 3.3 zu finden.

Mittlerweile existieren viele Arbeiten zur Relaxation. Angefangen hat es mit einer Veröffentlichung von Bloembergen, Purcell und Pound [BPP48], in der die dipolare Relaxation untersucht wurde. Eine genauere Auswertung ist in [Sol55] zu finden. Etwas allgemeiner wurde in [WB52] das Verhalten der Induktion und die Gültigkeit der Bloch-Gleichung (3.7) untersucht. Da es hier keine Kopplungen unter den Spins gibt, gelten die Ergebnisse primär für Gase und viskose Flüssigkeiten. Eine Herleitung der theoretischen Beschreibung der Relaxation soll hier nun auf Basis von [Gol01] erfolgen.

Ein System werde durch den Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t) \quad (3.65)$$

beschrieben. \mathcal{H}_0 ist der statische Anteil und \mathcal{H}_1 sorgt für die Kopplung an das Gitter und für den relaxationswirksamen Energieaustausch. Das Gitter ist in dieser semi-klassischen Darstellung als großes Wärmebad aufzufassen, dessen Temperatur sich durch die Wechselwirkung nicht ändert. \mathcal{H}_1 mittelt sich zeitlich zu Null. Die Liouville-von Neumann-Gleichung im Wechselwirkungsbild (3.61) lautet hier

$$\frac{d}{dt}\rho' = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}'_1(t), \rho'] \quad (3.66)$$

Eine formale Integration dieser Gleichung und erneutes Einsetzen in sie ergibt

$$\frac{d\rho'(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}'_1(t), \rho'(0)] + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t [\mathcal{H}'_1(t), [\mathcal{H}'_1(t'), \rho'(t')]] dt' \quad (3.67)$$

Wird ein Ensemblemittel durchgeführt, so verschwindet der erste Term, da alle Teile unabhängig voneinander relaxieren und $\overline{\mathcal{H}'_1(t)} = 0$ gilt. Weiterhin muss wegen der endlichen Temperatur des Gitters die Ersetzung $\rho'(t) \rightarrow \rho'(t) - \rho'_0$ durchgeführt werden.

$$\frac{d\overline{\rho'}(t)}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \overline{[\mathcal{H}'_1(t), [\mathcal{H}'_1(t'), (\rho'(t') - \rho'_0)]]} dt' \quad (3.68)$$

Der Spin-Gitter-Hamiltonoperator $\mathcal{H}_1(t)$ lässt sich mit irreduziblen Tensoren V_α schreiben als

$$\mathcal{H}_1(t) = \sum_{\alpha} F_{\alpha}(t) V_{\alpha} = \sum_{\alpha} F_{\alpha}^*(t) V_{\alpha}^{\dagger} \quad (3.69)$$

$$\mathcal{H}'_1(t) = \sum_{\alpha} \exp(i\omega_{\alpha}t) F_{\alpha}(t) V_{\alpha} = \sum_{\alpha} F_{\alpha}(t) V'_{\alpha}(t). \quad (3.70)$$

Eingesetzt in (3.68) ergibt sich

$$\frac{d\overline{\rho'}(t)}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha, \beta} \int_0^t \overline{\left[V'_{\alpha}(t), \left[V'_{\beta}(t'), (\rho'(t') - \rho'_0) \right] \right] F_{\alpha}(t) F_{\beta}^*(t')} dt'. \quad (3.71)$$

Um mit dieser Gleichung arbeiten zu können, wird nun die Annahme gemacht, dass die Fluktuation der zufälligen Störung $\mathcal{H}_1(t)$ sich auf einer Zeitskala $t_c = t - t'$

schneller ändert als die beobachtete Observable und es soll $t_c \ll t$ gelten. Für die Relaxation liegt t natürlich in der Größenordnung der T_1 -Zeit. Die Folge dieser Annahme ist, dass $\rho'(t')$ durch $\rho'(t)$ ersetzt werden kann und die verschiedenen $\rho'(t)$ im Ensemble gleich sind und $\rho'(t)$ wiederum durch $\rho(t)$ ersetzt werden kann. Dies ergibt dann

$$\frac{d\rho'(t)}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha,\beta} \int_0^t \left[V'_\alpha(t), \left[V'_\beta(t'), (\rho'(t) - \rho'_0) \right] \right] \overline{F_\alpha(t) F_\beta^*(t')} dt' . \quad (3.72)$$

Für stationäre, zufällige Prozesse ist die Korrelationsfunktion nur von der Zeitdifferenz abhängig:

$$\overline{F_\alpha(t) F_\beta^*(t')} = G_{\alpha\beta}(|t - t'|) \quad (3.73)$$

Gleichung (3.72) wird als Master-Gleichung im Wechselwirkungsbild bezeichnet. Um die Bewegungsgleichung für den Dichteoperator $\rho(t)$ im Laborsystem zu erhalten, muss die Gleichung zurück transformiert werden. Unter Berücksichtigung von (3.70) kann nun endlich

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_0, \rho(t)] - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha,\beta} \left[V_\alpha, \left[V_\beta^\dagger, (\rho(t) - \rho_0) \right] \right] J_{\alpha\beta}(\omega_\beta) \quad (3.74)$$

aufgestellt werden. ρ_0 ist der Dichteoperator im Gleichgewicht im Laborsystem und $J_{\alpha,\beta}(\omega)$ ist die sog. spektrale Dichte, definiert über

$$J_{\alpha,\beta}(\omega) = \int_0^\infty G_{\alpha,\beta}(\tau) \exp(i\omega\tau) d\tau . \quad (3.75)$$

Die reellen Anteile der spektralen Dichte sorgen für Relaxation und die imaginären Anteile erzeugen geringfügige Verschiebungen der Resonanzfrequenzen. Der erste Term auf der rechten Seite von (3.74) beschreibt den Beitrag des statischen Hamiltonoperators \mathcal{H}_0 und der zweite Term die Spin-Gitter-Relaxation.

Messbare Größen können mit Hilfe von (3.57) berechnet werden. Die zeitliche Veränderung der Magnetisierung, die proportional zum Erwartungswert des Operators I_z ist, ist dann gegeben durch

$$\frac{d}{dt} \langle I_z \rangle = \text{Tr} \left\{ I_z \frac{d\rho}{dt} \right\} . \quad (3.76)$$

Einsetzen von (3.74) in (3.76) liefert die Master-Gleichung für den Erwartungswert von I_z im Laborsystem:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle I_z \rangle &= -\frac{i}{\hbar} \langle [I_z, \mathcal{H}_0] \rangle (t) \\ &\quad - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha, \beta} \left\{ \left\langle [I_z, V_\alpha], V_\beta^\dagger \right\rangle (t) - \left\langle [I_z, V_\alpha], V_\beta^\dagger \right\rangle_{eq} \right\} J_{\alpha\beta}(\omega_\beta) \end{aligned} \quad (3.77)$$

Für den Operator I_z gilt diese Gleichung auch im rotierenden Koordinatensystem, da $[I_z, \mathcal{H}_0] = 0$ ist. Gleichung (3.77) macht eine allgemeine Aussage für eine Observable (in diesem Fall I_z) für beliebige Spinquantenzahlen und sämtliche Wechselwirkungen \mathcal{H}_1 .

3.6.1 Dipolare Relaxation

Im Speziellen soll nun die Relaxation, welche durch die dipolare Wechselwirkung vermittelt wird, näher untersucht werden. Zwei unterschiedliche Spins I und S mit verschiedenen gyromagnetischen Verhältnissen unterliegen der statischen Zeeman-Wechselwirkung $\mathcal{H}_0 = -\hbar\omega_I I_z - \hbar\omega_S S_z$. Der relaxationswirksame Hamiltonoperator ist durch die in Abschnitt 3.3.3 stehenden Gleichungen gegeben. Eingesetzt in die Mastergleichung (3.77) ergibt sich das auch von Solomon [Sol55] gefundene Raten-gleichungssystem

$$\frac{d \langle I_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1^{II}} (\langle I_z \rangle - \langle I_z \rangle_0) - \frac{1}{T_1^{IS}} (\langle S_z \rangle - \langle S_z \rangle_0) \quad (3.78)$$

$$\frac{d \langle S_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1^{SI}} (\langle I_z \rangle - \langle I_z \rangle_0) - \frac{1}{T_1^{SS}} (\langle S_z \rangle - \langle S_z \rangle_0) . \quad (3.79)$$

An diesen Gleichungen ist zu erkennen, dass die Spinsysteme sowohl mit dem Gitter als auch untereinander Energie austauschen können. Die Lösung dieses Gleichungssystems ist eine Überlagerung von Exponentialfunktionen, d.h. im Gegensatz zur Lösung der Blochgleichung (3.62) – (3.64) ist bei Relaxation im allgemeinen nicht monoexponentiell. Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1^{II}} &= \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \left[\frac{1}{12} J_0(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{2} J_1(\omega_I) \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{4} J_2(\omega_I + \omega_S) \right] \end{aligned} \quad (3.80)$$

$$\frac{1}{T_1^{IS}} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 I(I+1) \left[-\frac{1}{12} J_0(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{4} J_2(\omega_I + \omega_S) \right] \quad (3.81)$$

$$\frac{1}{T_1^{SI}} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \left[-\frac{1}{12} J_0(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{4} J_2(\omega_I + \omega_S) \right] \quad (3.82)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1^{SS}} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 I(I+1) & \left[\frac{1}{12} J_0(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{2} J_1(\omega_S) \right. \\ & \left. + \frac{3}{4} J_2(\omega_I + \omega_S) \right]. \end{aligned} \quad (3.83)$$

Wie zu erwarten war, hängen die einzelnen Übergangswahrscheinlichkeiten entsprechend dem dipolaren Hamiltonoperator von den spektralen Dichten J_α für Null-, Ein- und Zweiquantenübergänge ab. In der Praxis sind die nun folgenden Grenzfälle interessant.

Grenzfall gleicher Spins

Im Falle gleicher Spins ($I = S$, $\gamma_I = \gamma_S = \gamma_n$ und damit $\omega_I = \omega_S = \omega_0$) vereinfachen sich die Gleichungen (3.78) – (3.83) zu

$$\frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1} (\langle I_z \rangle - \langle I_z \rangle_0) \quad \text{mit} \quad (3.84)$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^{II}} + \frac{1}{T_1^{IS}} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{3}{2} \gamma_n^4 \hbar^2 I(I+1) [J_1(\omega_0) + J_2(2\omega_0)]. \quad (3.85)$$

Dies ist auch das von Bloembergen, Purcell und Pound (in der Originalveröffentlichung mit einem falschen Faktor behafteten) gefundene Resultat [BPP48] und zeigt einen mit der Bloch-Gleichung (3.7) im Einklang stehenden, monoexponentiellen Verlauf.

Schnelle Relaxation einer Spinsorte

Ein anderer Fall ist gegeben, wenn die Spinsorte S sehr schnell relaxiert, wie es z. B. unter quadrupolarer Wechselwirkung oft der Fall ist. Dann kann davon ausgegangen werden, dass der Erwartungswert von S_z immer im Gleichgewicht ist, d.h.

$$\langle S_z \rangle(t) = \langle S_z \rangle(0) = \langle S_z \rangle_0 \quad \text{und} \quad \frac{d\langle S_z \rangle}{dt} = 0. \quad (3.86)$$

Hier gilt dann

$$\frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1} (\langle I_z \rangle - \langle I_z \rangle_0) \quad \text{mit} \quad (3.87)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^{II}} &= \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \left[\frac{1}{12} J_0(\omega_I - \omega_S) \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{2} J_1(\omega_I) + \frac{3}{4} J_2(\omega_I + \omega_S) \right]. \end{aligned} \quad (3.88)$$

Genau wie im vorhergehenden Fall zeigt der Erwartungswert von I_z einen exponentiellen Verlauf.

3.6.2 Korrelationsfunktionen und spektrale Dichten

Nun folgt ein Einschub, der näher auf Korrelationsfunktionen und spektrale Dichten, wie sie in den Gleichungen (3.73) und (3.75) zu sehen sind, eingehen soll.

Korrelationsfunktionen sind statistische Funktionen, die zeitliche oder auch räumliche Änderungen bzw. Fluktuationen in einem System beschreiben. Würden sich die betrachteten Parameter nicht ändern, wäre eine Korrelationsfunktion konstant. Dynamik in einer Probe sorgt aber für Veränderung und bedeutet einen Abfall der Korrelationsfunktion. In Systemen mit eingeschränkten Geometrien kann aus dem Endwert der Korrelationsfunktion auf die Zahl möglicher Orientierungen geschlossen werden. Enthält ein System z. B. nur vier unterscheidbare Orientierungsmöglichkeiten für Moleküle, fällt die entsprechende normierte Korrelationsfunktion auf $1/4$ ab, wenn die Besetzungswahrscheinlichkeit für alle Positionen gleich groß ist. In Systemen ohne einschränkende Geometrien fallen die Korrelationsfunktionen auf Null ab, da sehr viele Orientierungsmöglichkeiten vorliegen.

Die statistische Aussage wird besonders deutlich, wenn Gleichung (3.73) folgendermaßen geschrieben wird:

$$G_{\alpha\beta}(t-t') = \sum_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} F_{\alpha}(\vec{r}_1) F_{\beta}^*(\vec{r}_2) P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t-t') \quad (3.89)$$

$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t-t')$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, zur Zeit t die Konfiguration \vec{r}_2 vorzufinden, wenn zur Zeit t' die Konfiguration \vec{r}_1 vorlag. Da diese Aussage nur von der Zeitdifferenz abhängt, wird oft $t-t'$ durch die sog. Korrelationszeit τ ersetzt. Je größer die Lebensdauer eines Zustandes, desto größer ist auch die Korrelationszeit τ . Dieser Ansatz wird verwendet, wenn ein Modell für die Wahrscheinlichkeiten P gemacht werden kann.

Für Pulveroroben wird die Relaxation oft mit reduzierten spektralen Dichten dargestellt. Eine Ensemblemittelung bzw. eine Mittelung über alle Winkel ergibt nämlich

$$\langle J_0 \rangle : \langle J_1 \rangle : \langle J_2 \rangle = 6 : 1 : 4. \quad (3.90)$$

Daher können die einzelnen spektralen Dichten J_α mit entsprechender Gewichtung mit Hilfe der reduzierten spektralen Dichte angegeben werden. Ab jetzt werden nur noch Autokorrelationsfunktionen betrachtet, d. h. $\alpha = \beta$. Reduzierte Autokorrelationsfunktionen sind über

$$G(\tau) = \frac{\langle F_\alpha(0)F_{-\alpha}(\tau) \rangle}{\langle |F_\alpha|^2 \rangle} \quad (3.91)$$

definiert. Sie sind für $\tau = 0$ normiert und für gewöhnlich unabhängig vom Index. Analog ist die reduzierte spektrale Dichte gegeben als

$$\mathcal{I}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau. \quad (3.92)$$

Der sehr häufig und auch von Bloembergen, Purcell und Pound [BPP48] gemachte Ansatz stellt eine monoexponentiell abfallende Korrelationsfunktion dar.

$$G(t) = G(0) \exp\left(-\frac{|t|}{\tau_c}\right) \quad (3.93)$$

Exakt ist diese Korrelationsfunktion nur für Rotationsdiffusion wie sie im Abschnitt 3.6.1 behandelt wird [Kim97]. Andere Arten von Dynamik ergeben modifizierte Korrelationsfunktionen. Die spektrale Dichte ergibt sich für (3.93) über die Fouriertransformation gemäß (3.75) und das Ergebnis ist eine Lorentzfunktion.

$$\mathcal{I}(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (3.94)$$

Eingesetzt in die Ratengleichung für homonukleare, dipolar gekoppelte Spins (3.85) ergibt sich für die Relaxationsrate das Verhalten

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{1}{5r^6} \gamma_n^4 \hbar^2 I(I+1) [\mathcal{I}(\omega_0) + 4\mathcal{I}(2\omega_0)] \quad (3.95)$$

$$= \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{1}{5r^6} \gamma_n^4 \hbar^2 I(I+1) \left[\frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2\tau_c^2} + 4 \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2\tau_c^2} \right]. \quad (3.96)$$

Als Beispiel sollen die beiden Wasserstoffkerne im Wassermolekül mit einem Abstand von $r = 1.515 \text{ \AA}$ und einer bei 20°C gemessenen Relaxationszeit von $T_1 =$

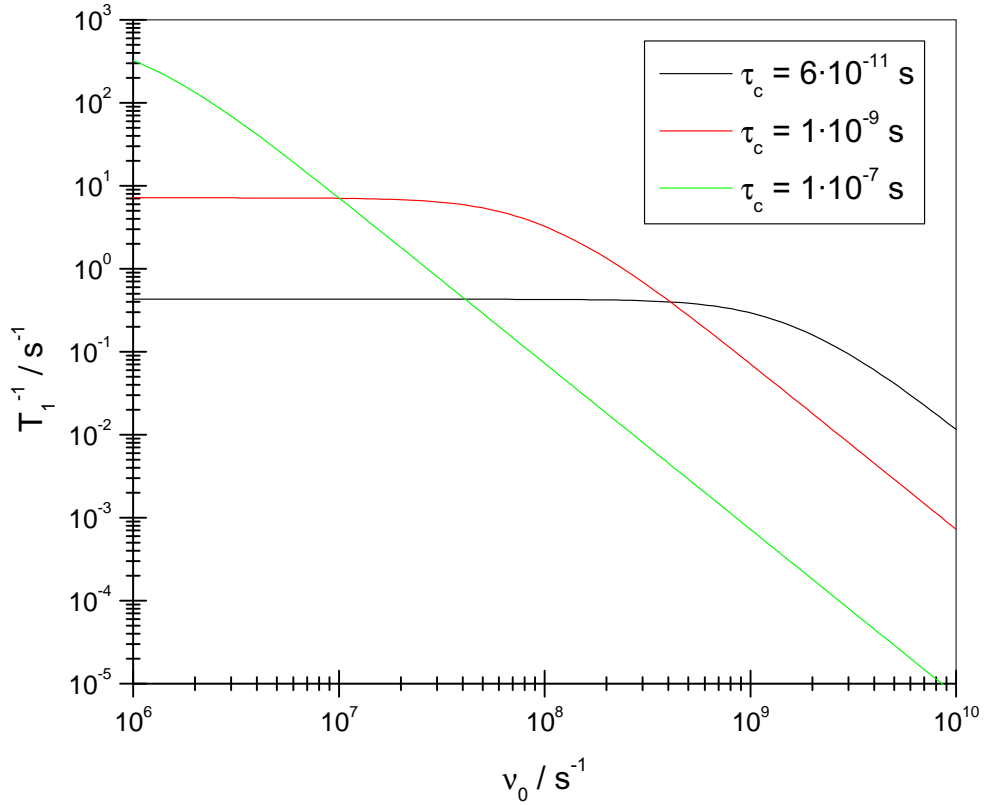


Abbildung 3.2: Relaxationsraten für verschiedene Korrelationszeiten in Abhängigkeit von der Resonanzfrequenz ν_0 . Die Korrelationszeit $\tau_c = 10^{-9}$ s ist nur zur Illustration eingefügt.

$(2,3 \pm 0,5)$ s [BPP48] dienen. Es ergeben sich rein rechnerisch zwei mögliche Korrelationszeiten: $t_{c1} = 6 \cdot 10^{-11}$ s und $t_{c2} = 1 \cdot 10^{-7}$ s. Der Wert von τ_{c2} scheidet aus, da diese Korrelationszeit für eine Flüssigkeit wie Wasser unrealistisch ist. Damit lässt sich der Verlauf der Relaxationsrate angeben als

$$\frac{1}{T_1} = 7,2 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-2} \left[\frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + 4 \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right]. \quad (3.97)$$

Die damit bestimmten Relaxationsraten (und eine weitere zum Vergleich) sind in Abhängigkeit der Resonanzfrequenz $\nu_0 = \omega_0/(2\pi)$ in Abbildung 3.2 dargestellt. Da Wasser im Experiment über einen weiten Bereich eine konstante Relaxationsrate zeigt, kann nur τ_{c1} die richtige Korrelationszeit sein. Es ist aber zu erkennen, dass z. B. bei $\nu_0 = 40$ MHz auch τ_{c2} die gemessene Relaxationsrate wiedergeben würde. Für niedrige Frequenzen ist die Relaxationsrate (und damit auch die Spektraldichte) konstant. Bei ungefähr $\omega_0 \tau_c = 1$ knicken die Kurven ab und für höhere Frequenzen verringern sich die Relaxationsraten proportional zu ω_0^{-2} . Je kleiner die

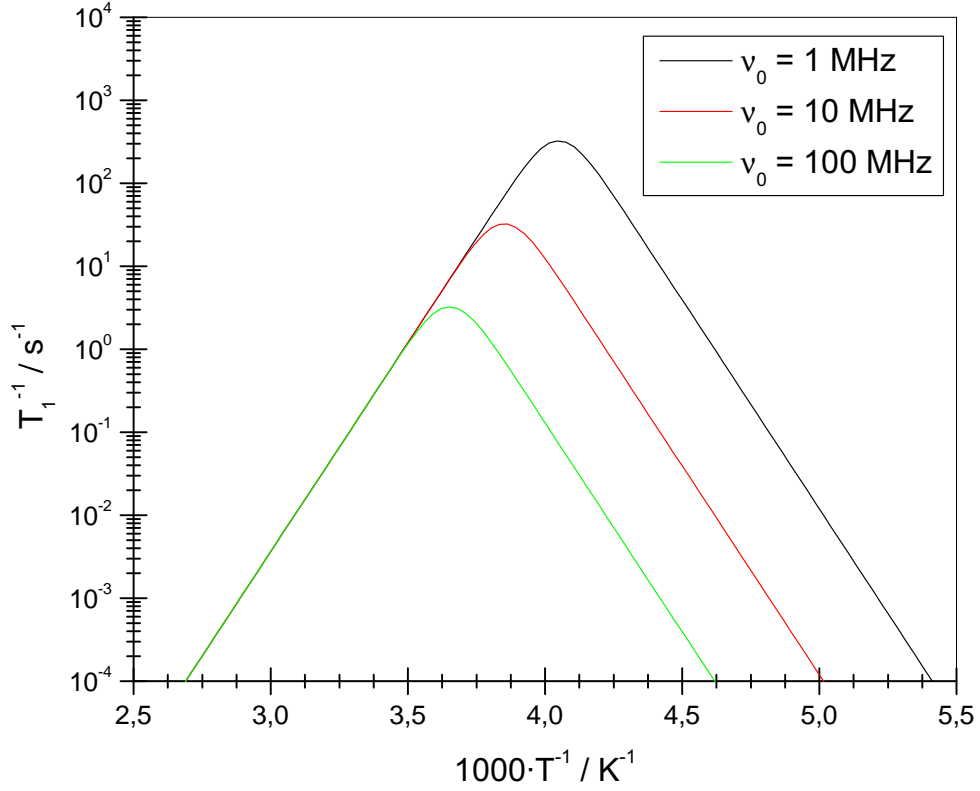


Abbildung 3.3: Relaxationsraten für verschiedene Larmorfrequenzen ν_0 aufgetragen gegen die inverse Temperatur. Für die Darstellung wurde eine Aktivierungsenergie $E_a = 1 \text{ eV}$ angenommen.

Korrelationszeit τ_c , desto höhere Frequenzkomponenten sind zu finden. Je größer τ_c , desto früher bricht die Relaxationsrate ein.

Diese Dynamik ist u. a. durch die Temperatur bestimmt. Für die Korrelationszeiten wird angenommen, dass sie einem sog. Arrhenius-Verhalten gehorchen:

$$\tau_c(T) = \tau_{c0} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.98)$$

Wird die oben angegebene Korrelationszeit τ_{c1} in (3.97) verwendet, kann das Temperaturverhalten der Relaxationsrate wie in Abbildung 3.3 dargestellt werden. Das Maximum der Kurven ist ungefähr durch $\omega_0 \tau = 1$ gegeben. Auf der linken Hälfte der Abbildung ist die Hochtemperaturseite zu sehen. Die Korrelationszeiten sind hier kurz und die Relaxationsrate frequenzunabhängig.

3.6.3 Quadrupolare Relaxation

Die quadrupolare Wechselwirkung ist immer eine Einteilchen-Wechselwirkung. Wenn nicht gerade die Symmetrie der molekularen Umgebung dagegen spricht, ist diese Wechselwirkung meistens relaxationsbestimmend (siehe dazu die Ausführungen in Abschnitt 3.6). Wieder ausgehend von der Mastergleichung (3.77), der Observable I_z und der Quadrupolwechselwirkung als Störung kann für die Relaxationsrate eines $I = 1$ -Spins der Ausdruck

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{80} \left(\frac{e^2 q Q}{\hbar} \right)^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) [\mathcal{I}(\omega_0) + 4\mathcal{I}(2\omega_0)] \quad (3.99)$$

geschrieben werden. Entscheidend für diese Art der Relaxation sind somit Ein- und Zweiquantenübergänge.

3.6.4 Transversale Relaxation

Ähnlich (3.78) und (3.79) kann für die transversale bzw. Spin-Spin-Relaxation Gleichungen aufgestellt werden. Für den Fall gleicher, dipolar gekoppelter Spins und festem Abstand r gilt

$$\frac{1}{T_2} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{1}{10r^6} \gamma_n^4 \hbar^2 I(I+1) [3\mathcal{I}(0) + 5\mathcal{I}(\omega_0) + 2\mathcal{I}(2\omega_0)] . \quad (3.100)$$

Ebenso kann die Quadrupolwechselwirkung zur transversalen Relaxations beitragen. Für einen Spin $I = 1$ kann

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{160} \left(\frac{e^2 q Q}{\hbar} \right)^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) [3\mathcal{I}(0) + 5\mathcal{I}(\omega_0) + 2\mathcal{I}(2\omega_0)] \quad (3.101)$$

geschrieben werden.

3.7 Doppelresonanz und Kreuzpolarisation

Es kommt häufig vor, dass in einem System eine Spinsorte B untersucht werden soll, die quantitativ nur gering vorhanden ist und/oder ein kleines gyromagnetisches Verhältnis besitzt. Die Detektion einer solchen Spinsorte ist schwierig, da die Signalstärke proportional zum Quadrat des gyromagnetischen Verhältnisses und direkt proportional zur Anzahl der Spins ist.

Existieren aber andere Spins der Sorte A mit großem gyromagnetischen Verhältnis bzw. großem Vorkommen, können diese verwendet werden, um die B-Spins

besser zu detektieren. Dazu muss natürlich eine geeignete Kopplung zwischen den beiden Spinsorten vorhanden sein. In den meisten Fällen handelt es sich um die Dipol–Dipol–Wechselwirkung. Die Kopplung ist besonders effektiv, wenn die Übergangsfrequenzen der einzelnen Spins übereinstimmen.

Dieser Prozess kann auch vom thermodynamischen Standpunkt aus betrachtet werden [AHR99]. In einem Magnetfeld B_0 ist jedem Spinsystem eine thermodynamische Temperatur θ zugeordnet, die sich aus der Besetzung der einzelnen Energieniveaus ableiten lässt. Nach entsprechender Wartezeit T_1 stellt sich diese durch den Energieaustausch mit der Umgebung, d. h. dem Gitter, auf die gemeinsame Temperatur θ_L ein. Das System A wird nun wie weiter unten beschrieben abgekühlt. Durch den Kontakt mit dem System B wird die Temperatur des Systems A geändert. Ein zusätzliches Heizen des Systems B kann diesen Prozess unterstützen. Die Änderung der Temperatur des Systems A wird gemessen und daraus Rückschlüsse auf das System B gezogen.

Doppelresonanz kann durch Angleichung der Übergangsenergien in den Systemen grundsätzlich zwischen allen möglichen Spinsorten hergestellt werden. Für diese Arbeit wichtig ist die Doppelresonanz zwischen Spin–1– und Spin–1/2–Kernen. Die Sorte der B–Spins sind hier durch die Stickstoff–14– und die Sorte der A–Spins durch die Wasserstoffkerne, vereinfacht Protonen genannt, gegeben. Protonen besitzen kein Quadrupolmoment. Für die Kopplung von Quadrupolkernen sei auf die Literatur verwiesen [HH56]. Eine allgemeine Übersicht geben [Bli78] und [Edm77]. Alle Arten der hier betrachteten Kopplungen haben gemeinsam, dass am Anfang eine Polarisation des untersuchten Systems stattfindet. Um eine große Polarisation aufzubauen wird auch ein möglichst starkes Magnetfeld verwendet (3.6). Die Spinsorte A mit dem größeren gyromagnetischen Verhältnis besitzt dann (nach einer Wartezeit entsprechend der T_1 –Zeit) eine größere Polarisation als die Spinsorte B. Es sollen nun exemplarisch drei Verfahren vorgestellt werden.

3.7.1 Doppelresonanz im starken Magnetfeld

Zuerst von Hartmann und Hahn [HH62] durchgeführt, wird dieses Verfahren auch Doppelresonanz im rotierenden Koordinatensystem genannt. Nach der Polarisation des Systems wird mit einem $\pi/2$ –Puls die Magnetisierung des A–Systems in die x – y –Ebene gedreht. Direkt danach wird die Phase dieser weiterhin eingestrahlten Hochfrequenz um 90° gedreht. Die Magnetisierung des A–Systems zeigt jetzt in Richtung des eingestrahlten Hochfrequenzfeldes B_{1A} und zerfällt mit einer Zeitkonstante $T_{1\rho}$. Dies wird in der Literatur als „Spin Locking“ bezeichnet. Die Amplitude des Spin–Lock–Pulses ist schwächer als die des $\pi/2$ –Pulses. $T_{1\rho}$ liegt zwischen T_1 und T_2 . Die Magnetisierung präzediert somit in der x – y –Ebene. Im rotierenden Koordinatensystem kann eine Temperatur $\theta_S = \theta_L B_{1A}/B_0$ definiert werden. Da $B_{1A} \ll B_0$ folgt, dass $\theta_S \ll \theta_L$ ist und das A–System gekühlt wurde.

Ein zweites HF-Feld B_{1B} wird eingestrahlt, mit der die Magnetisierung der B-Spins gedreht wird. Die Frequenz ω_B ist so gewählt, dass die Energie $\hbar\omega_B$ einem NQR-Übergang entspricht. Die Forderung nach Energiegleichheit wird auch als Hartmann-Hahn-Bedingung bezeichnet. Da anfangs keine Magnetisierung entlang des B_{1B} -Feldes existiert, ist die zuzuordnende Temperatur formal unendlich groß. Durch den möglichen Energieaustausch wird das A-System aufgeheizt und verliert Polarisation. Verstärkt werden kann der Effekt, wenn die Phase des B_{1B} -Feldes kontinuierlich um 180° gedreht wird. Dies heizt das B-System immer wieder auf und durch die Kopplung auch das A-System.

Mit einem 90° -Puls wird ein FID erzeugt und die verbliebene Polarisation und damit Magnetisierung gemessen. War ein NQR-Übergang der Frequenz ω_B vorhanden, ist die Amplitude des FIDs geringer als ohne einen solchen Übergang.

Vorteilhaft an dieser Methode ist, dass die Empfindlichkeit der Methode unabhängig von der NQR-Übergangsfrequenz ist. Damit alle Spins miteinander wechselwirken, müssen hier Einkristalle verwendet werden. Außerdem dürfen die T_1 -Zeiten nicht zu kurz sein, damit das Verfahren angewandt werden kann.

3.7.2 Doppelresonanz im schwachen Magnetfeld

Dies ist die universellste der hier aufgeführten Methoden. Bei bestimmten Magnetfeldern B_c existieren in den beiden Systemen Übergänge bei den gleichen Frequenzen. Für ein System aus Spin-1/2- und Spin-1-Kernen sind maximal drei Feldstärken zu finden, für die diese Bedingung erfüllt ist. Ist der Asymmetrieparameter η sehr klein oder gleich Null, kann nur ein Übergang beobachtet werden. Der Austausch von Energie erfolgt über Flip-Flop-Prozesse durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Während des Herunterfahrens des äußeren Feldes B_0 wird die Feld B_c erreicht und Magnetisierung fließt vom System A zum System B, d.h. das System B wird abgekühlt und das System A wird heißer. Zu einer Kopplung kann es auch kommen, wenn die Übergangsfrequenzen in einem rationalen Verhältnis stehen, also $m\omega_A = n\omega_B$ gilt. Die Wahrscheinlichkeit für solche Mehrquantenprozesse nimmt aber mit zunehmender Ordnung stark ab. Prinzipiell kann nun wieder ins Detektionsfeld gefahren und die noch vorhandene Magnetisierung gemessen werden. Kam es zu einer Kopplung im Magnetfeld B_c , ist die gemessene Magnetisierung geringer als ohne Kontakt. Dieses Verfahren wird in der Literatur als Doppelresonanz mit „level crossing“ bezeichnet.

Um diesen Effekt zu verstärken, kann ins Nullfeld gefahren und Hochfrequenz eingestrahlt werden, die einem NQR-Übergang entspricht. Im Nullfeld gibt es keine Verbreiterung der NQR-Übergänge durch die Zeeman-Wechselwirkung. Durch die Hochfrequenz wird das System B wieder aufgeheizt. Natürlich können maximal nur so viele B-Spins beeinflusst werden wie auch vorhanden sind. Je größer das

Verhältnis von B- zu A-Spins, desto stärker ist die Abnahme der Magnetisierung sichtbar (wenn genug A-Spins zum Messen übrig bleiben). Ein erneuter Kontakt überträgt wieder Magnetisierung von System A. Je nach T_1 -Zeiten des Systems in den verschiedenen Feldern können auch mehrere Kontakte, wie in der Abbildung 3.4 dargestellt, hergestellt werden.

Die Empfindlichkeit dieser Methode ist um zwei bis drei Größenordnungen höher als die Messung mit direkter NQR. Sie ist sogar unabhängig von der untersuchten NQR-Frequenz, da immer im gleichen Detektionsfeld gemessen wird. Die Auflösung der Methode ist bei Verwendung von HF-Einstrahlung durch deren Breite und sonst durch die Linienbreite gegeben.

3.7.3 Doppelresonanz im Nullfeld

Doppelresonanz im Nullfeld wurde unter anderem von Slusher und Hahn angewendet [SH68]. Das äußere Magnetfeld B_0 wird vom Polarisationsfeld schnell auf Null gefahren. Somit sind nur noch die lokalen Felder existent. Da die Polarisation nicht so schnell folgen kann, geschieht dies adiabatisch. In einem Elektromagneten wird dies durch Schalten des magnetfelderzeugenden Stroms und bei Verwendung von Permanentmagneten durch mechanisches Verfahren der Probe erreicht. Dieser Vorgang wird als „Field-Cycling“ bezeichnet (siehe hierzu auch Abschnitt 4.1.1). Genau wie in den anderen Verfahren sinkt dadurch die thermodynamische Temperatur des A-Systems entsprechend dem Verhältnis des Polarisations- und des lokalen Feldes. Selbstverständlich muss auch hier die Hartmann-Hahn-Bedingung erfüllt sein. Exemplarisch für eine Möglichkeit soll hier der „Solid-Effect“ dargestellt werden [Su97]. Da die Systeme dipolar gekoppelt sind, können durch die Einstrahlung von Summen- oder Differenzfrequenz simultane Übergänge in den beiden Systemen angeregt werden. Die Relaxation der A-Spins sollte schneller sein als die der B-Spins, damit effektiv Polarisation übertragen werden kann. Zwar besitzt dieses Verfahren eine hohe Empfindlichkeit, ist aber nicht anwendbar für Übergangsfrequenzen unter 200 kHz, da in diesem Frequenzbereich die Protonen direkt absorbieren. Für weitere mögliche Kopplungen sei auf [GS96] verwiesen.

3.7.4 Direkte Messung

Es ist auch vorstellbar, die vom System A übertragene Polarisation zu nutzen, um damit ein stärker polarisiertes System B messen zu können. Dies kann als polarisationsverstärkte NQR bezeichnet werden. Wird statt ins Detektionsfeld ins Nullfeld gefahren, ist dann zwar das Messsignal größer, aber die zu messenden Frequenzen sind immer noch genau so klein wie vorher. Ein weiterer Nachteil ist die Tatsache, dass Quadrupolkerne meist eine recht kurze Relaxationszeit besitzen und die übertragene Magnetisierung (zu) schnell verschwindet.

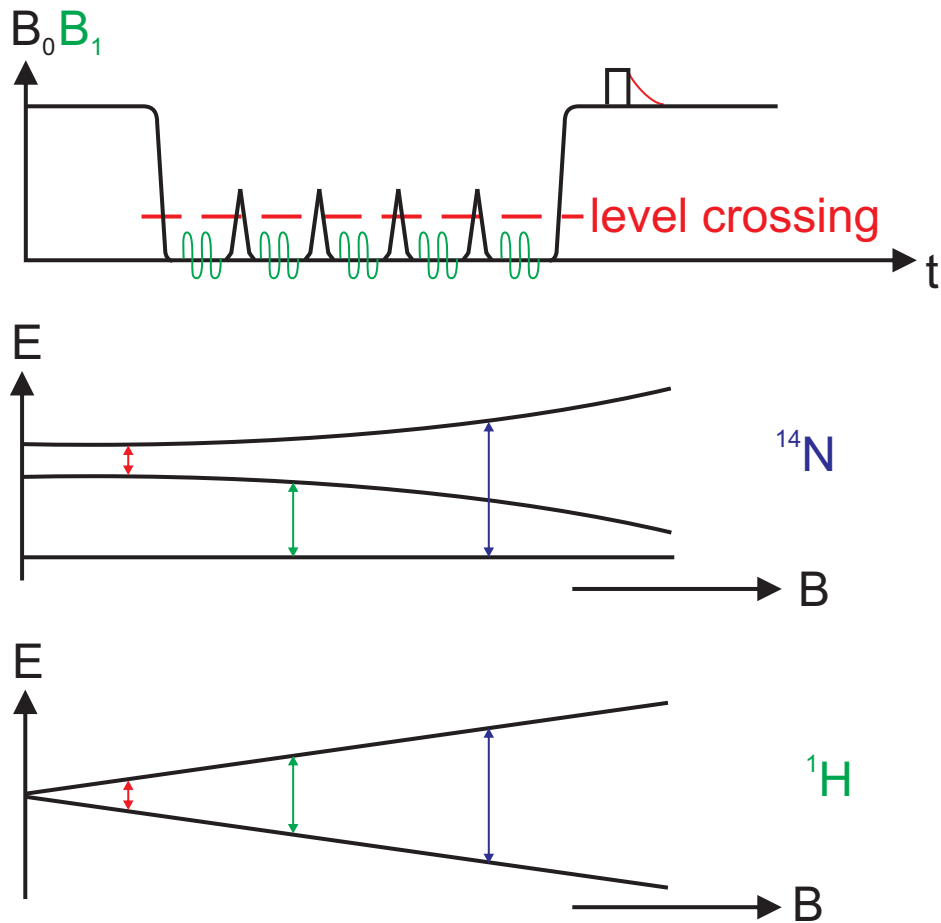


Abbildung 3.4: Level Crossing im schwachen Magnetfeld. Für ein System aus ^{14}N - und ^1H -Spins sind drei Einquantenübergänge bei schwachen Magnetfeldern möglich. Doppelquantenübergänge sind nicht dargestellt. Im oben gezeigten Verlauf des Experiments ist nur ein Kreuzungspunkt gezeigt. Statt über das „Level Crossing“-Feld hinwegzufahren, kann es auch gehalten werden, wenn dies experimentell möglich ist. Die verbleibende ^1H -Magnetisierung wird über ein FID nachgewiesen.

„Die Technik entwickelt sich immer mehr vom Primitiven über das Komplizierte zum Einfachen.“

Antoine de Saint-Exupéry, französischer
Flieger und Schriftsteller

4

Experimentelle Aspekte

In diesem Kapitel wird zuerst der Aufbau eines NMR-Spektrometers erläutert und dann auf die Unterschiede zu einem NQR-Spektrometer eingegangen. Die Besonderheiten eines sog. Field-Cycling-Spektrometers, einer speziellen Form eines NMR-Spektrometers, werden im Anschluss daran dargestellt. Der Abschnitt 4.2 erläutert die Durchführung der Experimente.

4.1 Aufbau eines Spektrometers

In Abbildung 4.1 ist das Blockschaltbild eines Spektrometers, genauer: eines NMR-Spektrometers, gezeigt. Ein Computer [BOG98; Nol99] steuert das Spektrometer mit Hilfe einer Pulskarte. Letztere ist bei den in dieser Arbeit verwendeten Spektrometern ein Wortgenerator, der sehr präzise Pulse mit der Zeitdauer eines Vielfachen von 100 ns erzeugen kann. Neben der Pulsdauer kann mit ihm die Phase der erzeugten Hochfrequenz und damit die Drehachse im rotierenden Koordinatensystem vorgegeben werden. Bei einer Phase von 90° ergibt sich ein Puls, der die Magnetisierung um die y -Achse dreht. Über den Eingang des Pulsmodulators wird bestimmt, ob das Hochfrequenzsignal zum Sendeverstärker durchgelassen wird oder nicht. Mit diesem Schalter werden die Pulse gebildet. Damit die Leistung zur Anregung der Probe und Beeinflussung des Spinsystems groß genug ist, wird der Hochfrequenzpuls durch den Sendeverstärker geleitet. Um in der pulsfreien Zeit die Probe möglichst wenig von außen zu beeinflussen, kann der Ausgang des Sendeverstärkers über den Gate-Eingang vom Rest des Spektrometers elektrisch getrennt

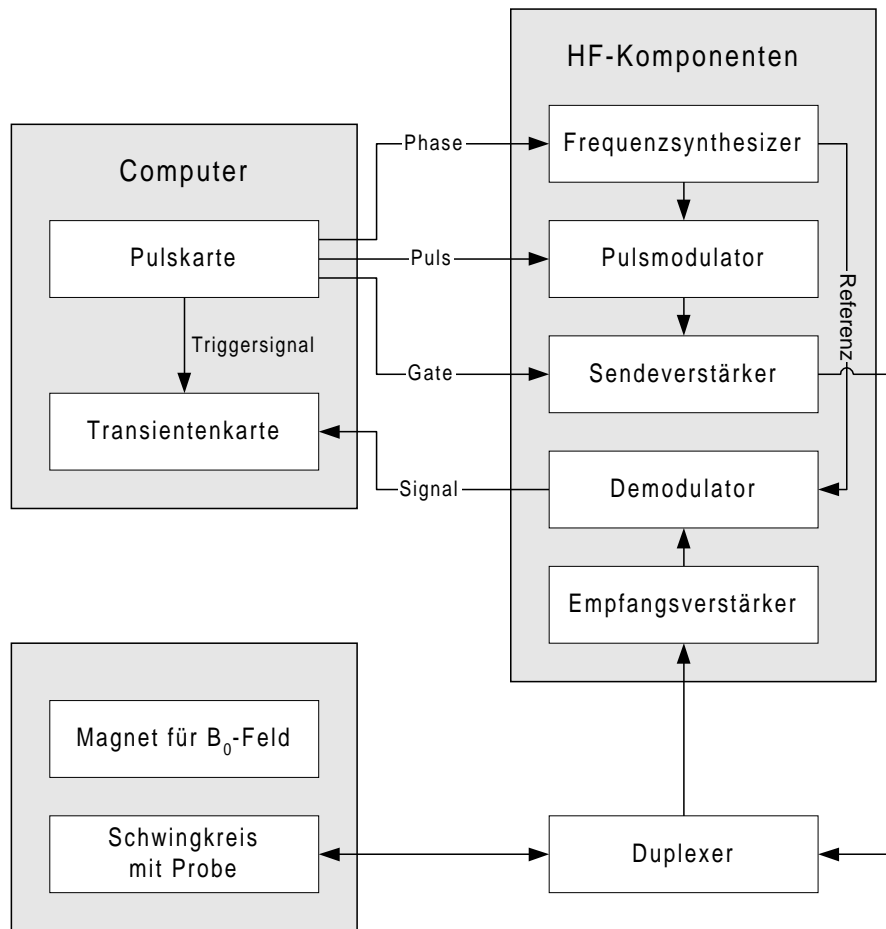


Abbildung 4.1: Blockschaltbild eines Spektrometers. Der Magnet für das B_0 -Feld ist nicht für jedes Experiment notwendig.

werden. So wird das Rauschen am Ausgang des Verstärkers in dieser Zeit nicht zur Probe übertragen. Die Aufgabe des nachfolgenden Duplexers ist es, die hohe Leistung des Sendepulses von der empfindlichen Empfangselektronik zu entkoppeln. Der Sendepuls gelangt also idealerweise vom Sendeverstärker nur zum Probenstab. Früher wurden für den Duplexer sogenannte $\lambda/4$ -Kabel verwendet. Da diese für die hier verwendeten Frequenzen teilweise recht unhandlich sind (etwas unter hundert Metern Länge), wird eine sog. II-Schaltung verwendet. Diese besteht aus einem Schwingkreis mit der gewünschten Frequenz und gekreuzte Dioden sorgen dafür, dass die Spannung an den Empfangsverstärkern 0,7 V nicht überschreitet. Hinter dem Duplexer folgt der Probenstab. Auch hierbei handelt es sich um einen Schwingkreis mit der gewünschten Frequenz. In der in ihm befindlichen Spule ist die zu untersuchende Probe eingebaut. Diese Spule erzeugt das für die Pulse notwendige

Magnetfeld. Zur Erzeugung des statischen Magnetfelds B_0 kann sich ein Magnet im Spektrometer befinden, dessen Feld in z -Richtung senkrecht zum Feld der Spule verläuft. Um die Probe befindet sich eine Abschirmung, um störende Einflüsse von außen zu eliminieren. Die von elektrischen Geräten (Leuchtstoffröhren, Computer, etc.) und anderen Quellen (Radiosender, Motoren, etc.) erzeugten Abstrahlungen sollen so von der Probe fern gehalten werden.

Dieselbe Spule nimmt auch die Antwort der Probe auf den Sendepuls über die magnetische Induktion auf und sie gelangt in den Duplexer, dessen Aufgabe es nun ist, das entstandene Signal zum Empfangsverstärker zu leiten. Während die typische Spannung eines Sendepulses im kV-Bereich liegt, besitzt das entstandene Signal eine Spannung von einigen μV . Da die gewünschten Informationen in diesem Signal auf die Larmorfrequenz ω_0 aufmoduliert sind, wird es im Demodulator heruntergemischt. Der Demodulator multipliziert das Signal mit der um 0° und 90° gedrehten Referenzfrequenz des Frequenzsynthesizers und es entstehen Signale mit der Summen- und der Differenzfrequenz. Die Verwendung der phasenverschobenen Referenzfrequenzen ermöglicht die Festlegung, ob die ein Signal schneller oder langsamer in der x - y -Ebene als die Larmorfrequenz präzediert. Die Summensignale werden durch einen Tiefpassfilter entfernt und die Transientenkarte zeichnet die Differenzsignale auf, sobald sie den dazu notwendigen Triggerpuls vom Computer erhalten hat. Auf den technischen Aufbau eines Spektrometers geht [FR81] sehr ausführlich ein.

Im ersten Absatz dieses Abschnitts stand, dass ein Magnet zur Erzeugung des B_0 -Feldes vorhanden sein kann. Es hängt vom durchgeführten Experiment ab, ob ein Magnet benötigt wird. Für reine NQR-Experimente ist ein Magnetfeld störend, während er bei NMR-Experimenten von existentieller Bedeutung ist. Es können alle möglichen Magnete verwendet werden. Die stärksten supraleitenden Magnete besitzen hohe Felder von momentan ca. 21 T und benötigen eine Kühlung mit flüssigem Helium. Um die dafür notwendigen tiefen Temperaturen zu erreichen und aufrecht zu erhalten, wird das Heliumgas über der siedenden Flüssigkeit sogar noch abgepumpt. Es lässt sich so eine Temperatur von ungefähr 1 K erreichen. Magnete mit so hohen Flussdichten werden für hochauflösende NMR verwendet und besitzen ein von einem Helmholtzspulenpaar erzeugtes, sehr homogenes Magnetfeld. Von Vorteil ist auch die relativ hohe Polarisierung von Proben, die in ihnen erreicht werden können. Auf der anderen Seite werden zur Untersuchung von Diffusion [Gei98; NWN04] bewusst inhomogene Magnetfelder mit Feldgradienten verwendet, da die Larmorfrequenz ω_0 dann ortsabhängig ist. Hier wird eine Anti-Helmholtz-Konfiguration verwendet, bei der der Strom in einer der Spulen in die entgegengesetzte Richtung fließt.

Bei reinen NQR-Experimenten wird also auf das äußere Magnetfeld B_0 verzichtet oder es wird ein schwaches Magnetfeld angelegt, welches das Erdmagnetfeld kompensiert. Die Zeeman-Wechselwirkung 3.3.1 mit einem äußeren Magnetfeld ist

somit eliminiert. Da leider viele NQR-Übergangsfrequenzen der untersuchten Proben in Frequenzbändern liegen, die zur Kommunikation genutzt werden [MB4b], wurde die Probe im Probenstab mit einer elektromagnetischen Abschirmung versehen. Da das Messsignal bei den durchgeführten NQR-Experimenten sehr schwach ist, sind zwei Empfangsverstärker hintereinander geschaltet worden, wobei beim Ersten darauf geachtet wurde, dass er besonders rauscharm arbeitet. Eine einfache Temperierung mit warmer Luft stabilisierte die Temperatur der Probe, welche sich so permanant leicht über der Umgebungstemperatur befand.

4.1.1 Field-Cycling-Spektrometer

Mit Hilfe eines Elektromagnets kann ein Magnetfeld erzeugt und hinreichend schnell verändert werden. Das Fahren eines Feldzyklus wird in der Literatur mit dem englischen Ausdruck „Field-Cycling“ bedacht. In dieser Arbeit wurde u. a. ein Field-Cycling-Spektrometer verwendet, welches im Rahmen einer Diplomarbeit gebaut [Lip99; LPDF01] und später erweitert wurde [Lip04]. Die Hauptspule, bestehend aus sechs flüssigkeitsgekühlten, ineinander geschachtelten Kupferspulen, kann ein Magnetfeld von knapp über 1 T bei einem Strom von 1.000 A erzeugen. Zur Abfuhr der hohen elektrischen Leistung von bis zu 50 kW wurde eine leistungsfähige Kühlanlage installiert. Trotzdem erreicht die Kühlanlage ihre Leistungsgrenze, wenn zu lange bei großen Stromstärken gearbeitet wird. Die Inhomogenität im Probenbereich beträgt 20 ppm und die Schaltzeit des Spektrometers je nach Richtung der Feldänderung zwischen 4 ms und 12 ms. Um auch kleine Felder präzise erzeugen zu können, wird die Hauptspule durch ein Helmholtzspulenpaar in z -Richtung unterstützt. Bis zu einer ^1H -Larmorfrequenz von 150 kHz erzeugt nur das Spulenpaar ein Magnetfeld. Im anschließenden Bereich bis 1,5 MHz sind sowohl das Spulenpaar als auch die Hauptspule aktiv. Oberhalb von 1,5 MHz wird das Magnetfeld allein von der Hauptspule bestimmt. Um störende statische Magnetfelder wie z. B. das Erdmagnetfeld zu kompensieren, werden neben dem bereits erwähnten Helmholtzspulenpaar in z -Richtung zwei weitere Paare senkrecht dazu in x - und y -Richtung verwendet. Um zu noch größeren Feldern zu gelangen, kann mechanisches Field-Cycling angewandt werden. Hier wird die Probe mechanisch im Streufeld eines supraleitenden Magneten bewegt. Eine Realisierung mit einer Schrittmotorsteuerung ist in einer Diplomarbeit [Sto02] beschrieben. Der Gewinn an maximaler Feldstärke (hier: 7 T) wird mit einer größeren Schaltzeit von etwa 85 ms erkauft.

Mit Hilfe der Field-Cycling Technik kann eine Probe frequenzabhängig untersucht werden, da das eingestellte Magnetfeld proportional einer Larmorfrequenz $\nu_0 = \omega_0/(2\pi)$ ist. Und wie schon angedeutet wurde, ist die Relaxation frequenzabhängig. Genauer wird auf dieses Thema im Abschnitt 3.6 eingegangen. Auch andere Prozesse, die die Magnetisierung ändern, können untersucht werden. Hier sind z. B. Doppelresonanz- und Kreuzrelaxationsuntersuchungen zu nennen [Edm77; NAA⁺01].

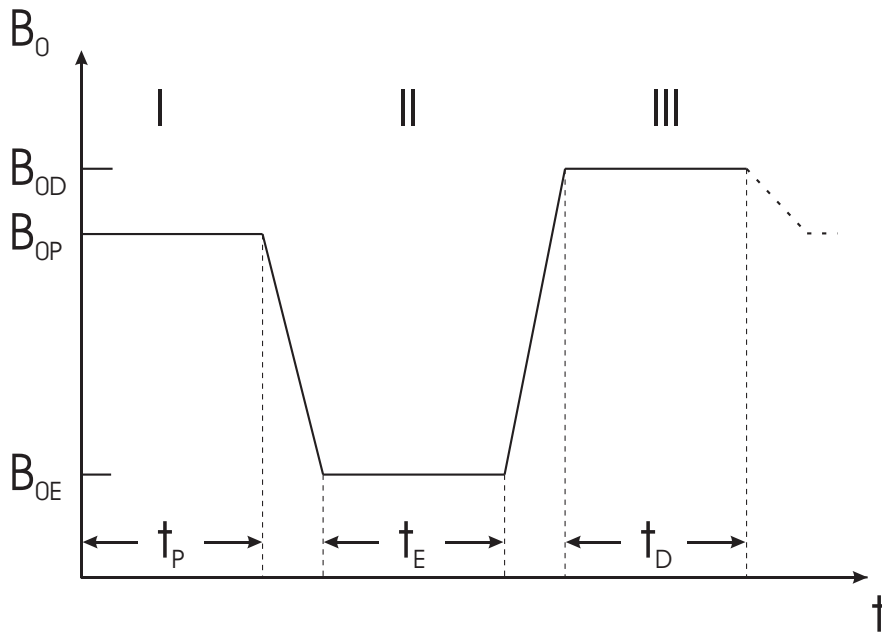


Abbildung 4.2: Typischer Verlauf des B_0 -Feldes in einem Field-Cycling-Experiment. Erklärungen zu den drei Phasen des Verlaufs sind im Text zu finden.

Weiterhin kann am Ende eines solchen Experiments in einem möglichst hohen Magnetfeld gemessen und so eine hohe Signalamplitude erreicht und detektiert werden.

Der typische Verlauf des Magnetfelds B_0 in einem Field-Cycling-Experiment ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die erste Phase im Experiment ist die Polarisation. In einem Magnetfeld B_{0P} baut sich entsprechend der Bloch-Gleichung (3.7) die Magnetisierung exponentiell mit der T_1 -Zeit der Probe in diesem Magnetfeld auf. In der Praxis wird meistens eine Zeitdauer von 5 bis $6T_1$ in diesem Feld verbracht. Dies ergibt mehr als 99% der durch das Curie-Gesetz (3.6) maximal erreichbaren Magnetisierung. Prinzipiell werden in dieser Phase keine besonderen Anforderungen an die Homogenität des Magnetfelds gestellt. Die am Ende dieser Phase vorhandene Magnetisierung dient als Ausgangspunkt für die Evolutionsphase.

In der zweiten Phase wird das Magnetfeld möglichst schnell auf einen Wert B_{0E} gefahren. Idealerweise erfolgt dies instantan, aber praktisch ist das nicht realisierbar (daher die Rampen in der Abbildung 4.2). Das System versucht sich nun dem neuen Magnetfeld anzupassen und strebt der neuen Gleichgewichtsmagnetisierung zu. Die T_1 -Zeit für diesen Prozess ist über die Larmorfrequenz abhängig vom Magnetfeld, d.h. es wird $T_1(\omega_{0E})$ gemessen. Um den Magnetisierungsverlauf vernünftig auswerten zu können, wird für t_E Werte zwischen 0 s und $6T_1$ gewählt.

Die letzte Phase besteht in der Messung der verbliebenen Magnetisierung. Um ein möglichst großes Signal zu erhalten, sollte das Detektionsfeld B_{0D} so hoch wie

möglich gewählt werden. Nach einem 90° -Puls kann dann ein sog. FID gemessen werden. Genauere Informationen zu Pulsen finden sich im Abschnitt 4.2. Da die Detektion immer beim Feldwert B_{0D} stattfindet, muss der Probenstab nur einmal auf diese Frequenz abgestimmt werden. Dies vereinfacht die Messungen erheblich.

Da immer Änderungen der Magnetisierung am Ende der Polarisationsphase mit der Magnetisierung am Ende der Evolutionsphase verglichen werden, sollte der Unterschied der Felder B_{0P} und B_{0E} möglichst groß sein, denn dann ist auch die Änderung im Signal groß. Bei hohen Evolutionsfeldern wird deshalb mit einem Polarisationsfeld von Null begonnen und mit Hilfe von Hochfrequenzeinstrahlung (sog. Sättigungspulsfolge) die möglicherweise vorhandene Magnetisierung zerstört. Damit ist auch eine immer gleiche Anfangsbedingung am Ende der Polarisationsphase gegeben.

Die Temperierung fand hier ebenfalls mit der im vorherigen Abschnitt erwähnten Luftkühlung statt. Um Wirbelströme und damit verbundene Magnetfelder beim Schalten des äußeren Magnetfelds B_0 zu vermeiden, wurde eine geschlitzte Probenabschirmung verwendet.

Für weitere Informationen zur Technik des Field-Cyclings sei auf die Literatur verwiesen [Noa86; KA04].

4.2 Experimente und Pulse

Schon im Abschnitt 3.2 wurden sog. Pulse vorgestellt. Hierbei handelt es sich um die kurzzeitige Einstrahlung von Hochfrequenz mit Hilfe einer Spule. Je nach Dauer und Amplitude kann die Richtung der vorhandenen Magnetisierung verändert werden. Bei der Detektion eines Signals in einem Experiment wird die Magnetisierung so gedreht, dass sie ein maximal großes Signal in derselben Spule erzeugt. Typischerweise liegt am Anfang des Experiments eine Magnetisierung in z -Richtung vor. Mit einem 90° -Puls wird die Magnetisierung in die x - y -Ebene gedreht. Im Laborsystem präzediert die Magnetisierung dann um die z -Achse und induziert eine Spannung in der Spule, die verstärkt und gemessen werden kann. Dies ist die einfachste Form eines Pulsexperiments. Das Signal nach dem Puls wird freier Induktionsabfall (FID) genannt und nimmt mit der Dephasierungszeit T_2^* ab. T_2^* beinhaltet nur die Dephasierung der einzelnen Spins aufgrund unterschiedlicher Felder am Ort der Spins. Hier sind keine Wechselwirkungen mit Nachbarspins enthalten. Über sog. Echos kann die zerfallende makroskopische Magnetisierung zurück geholt werden und es gilt $T_2^* \leq T_2$.

Nach einem Puls sind die empfindlichen Empfangsverstärker während der sog. Totzeit überlastet. Sollte die Totzeit größer als T_2^* sein, ist vom Signal nichts mehr zu beobachten. Diesem Problem kann mit Echo-Pulsfolgen begegnet werden.

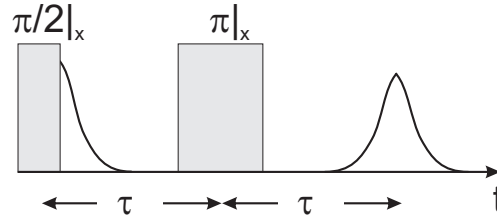


Abbildung 4.3: Hahnsches Echo mit Pulsen, FID und Echo.

4.2.1 Hahnsches Echo

Die einfachste Echo-Pulsfolge ist das Hahnsche Echo [Hah50], dargestellt in Abbildung 4.3. Das FID-Signal nach dem $\pi/2$ -Puls zerfällt wie dargestellt mit T_2^* . Der zweite Puls nach der Zeit τ ist ein π -Puls und dreht die Magnetisierung um 180° in der x - y -Ebene. Damit präzedieren die einzelnen Spins nun in die entgegengesetzte Richtung. Nach einer weiteren Zeit τ besitzen sie erneut die Ausrichtung, die sie zur Zeit $t = 0$ hatten. Die einzelnen magnetischen Momente summieren sich wieder zur ursprünglichen Magnetisierung und es entsteht ein Echo. Da aber in der Zeit 2τ auch Wechselwirkungen zwischen den Spins auftreten ist die Amplitude des Echos geringer als die des FIDs. Dieser Abfall wird mit der Spin-Spin Relaxationszeit T_2 charakterisiert:

$$M(2\tau) = M(0) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \quad (4.1)$$

Falls es auf der betrachteten Zeitskala noch zu Translationsdynamik kommt, ist (4.1) noch ein diffusionsabhängiger Faktor hinzu zu fügen, der die Echoamplitude zusätzlich verringert. Über das Hahnsche Echo sind Diffusionskoeffizienten messbar [Gei98]. Alle Wechselwirkungen, die proportional zu I_z sind, lassen sich über das Hahnsche Echo refokussieren. Dies trifft auf die Zeeman-Wechselwirkung und die säkularen Anteile der anderen Wechselwirkungen zu.

4.2.2 Quadrupolares Echo

Entwickelt sich ein System unter dem Einfluss des quadrupolaren Hamiltonoperators (3.40), der sich ja in Flüssigkeiten wegmittelt, ist eine Refokussierung durch das in Abbildung 4.4 gezeigte quadrupolare Echo (auch „Solid Echo“ genannt) möglich. Es entsteht, wenn im Hahnschen Echo der zweite Puls durch einen $\pi/2$ -Puls ersetzt wird. Die Funktionsweise dieses Echos zu verstehen ist nur quantenmechanisch möglich. Vor dem ersten Puls möge die Magnetisierung in z -Richtung zeigen. Der erste Puls klappt die Magnetisierung nun um die y -Achse und damit wird $\sigma_0 = I_x$. Für

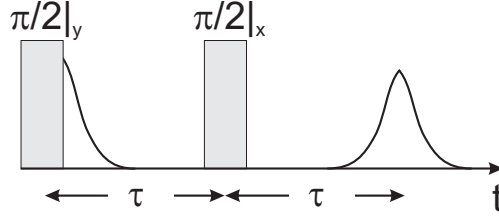


Abbildung 4.4: Quadrupolares Echo mit Pulsen, FID und Echo.

einen axialsymmetrischen Feldgradienten ($\eta = 0$) und einen Spin $I = 1$ entwickelt sich der Dichteoperator unter dem Einfluss des quadrupolaren Hamiltonoperators zu

$$\sigma(\tau) = I_x \cos \omega_Q \tau + (I_z I_y + I_y I_z) \sin \omega_Q \tau \quad (4.2)$$

$$= I_x \cos \omega_Q \tau + I_{yz} \sin \omega_Q \tau \quad (4.3)$$

Die Abkürzung $I_{yz} = I_z I_y + I_y I_z$ kann als Achse im Liouville-Raum gedacht werden. Ähnlich wie ein 90° -Puls den Operator I_z in I_x überführt, dreht der quadrupolare Hamiltonoperator den Operator I_x in die I_x - I_{yz} -Ebene. Der zweite 90° -Puls muss um die x -Achse drehen, da sonst keine detektierbaren Kohärenzen mehr vorhanden wären. Der Puls lässt I_x unangetastet und dreht $I_z I_y + I_y I_z$ auf $(-I_y)I_z + I_z(-I_y) = -(I_z I_y + I_y I_z) = -I_{yz}$. Nach erneuter Zeit τ ergibt sich wieder die Anfangsbedingung $\sigma = I_x$ und es ist ein Echo messbar. Anschaulich ist dies in [Bun01] dargestellt. Auch für das quadrupolare Echo gilt:

$$M(2\tau) = M(0) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \quad (4.4)$$

4.2.3 Inversion Recovery

Im Field-Cycling-Spektrometer kann schon mit einem einzigen 90° -Puls aus dem folgenden FID die meistens interessantere Spin-Gitter Relaxation resp. die Relaxationszeit bestimmt werden, da das in der Detektionsphase (siehe Abbildung 4.2) gemessene Signal eine Amplitude besitzt, welche von der T_1 -Zeit im Evolutionsfeld B_{0E} abhängt. Hier kann die Magnetisierung am Ende der Polarisationszeit direkt mit der Magnetisierung am Ende der Evolutionszeit korreliert werden. Bei reinen NQR-Experimenten und bei Experimenten ohne schaltbares Magnetfeld B_0 wird die Magnetisierung komplett durch Hochfrequenzpulse von außen beeinflusst.

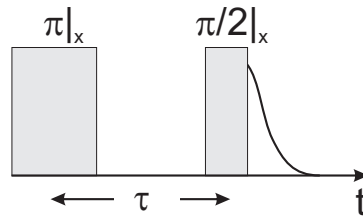


Abbildung 4.5: Inversion-Recovery-Pulsfolge und FID.

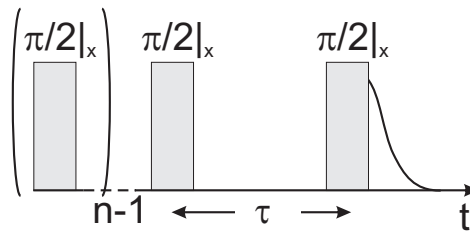


Abbildung 4.6: Saturation-Recovery-Pulsfolge und FID.

Ist die Probe nach einer Zeit von ca. 5 bis $6T_1$ im Gleichgewicht, kann die Inversion-Recovery-Pulsfolge zur Bestimmung der Relaxationszeit verwendet werden (dargestellt in Abbildung 4.5). Die Zeit τ wird variiert und die Entwicklung der Magnetisierung sozusagen „abgefahren“. Hier sollte τ von kleinen Werten bis mindestens $6T_1$ gewählt werden, um das Plateau im Gleichgewicht zu erreichen. Damit lässt sich das Experiment einfacher und präziser auswerten. Der erste Puls invertiert die Magnetisierung und klappt sie in die $-z$ -Richtung. Während der Zeit τ relaxiert das System. Die nun in z -Richtung vorhandene Magnetisierung wird mit $\pi/2$ -Puls in die x - y -Ebene geklappt und kann als FID gemessen werden. Der Verlauf der z -Magnetisierung ist proportional zur Amplitude des FIDs und lässt sich durch

$$M_z(\tau) = M_0 (1 - 2 \exp(-\tau/T_1)) \quad (4.5)$$

beschreiben. Sollte die Totzeit der Empfangsverstärker zu lang sein, kann durch Anfügen eines π -Pulses ein Hahnsches bzw. durch Anfügen eines $\pi/2$ -Pulses ein quadrupolares Echo erzeugt werden (siehe Abschnitte 4.2.1 und 4.2.2).

4.2.4 Saturation Recovery

Die in Abbildung 4.6 dargestellte Saturation-Recovery-Pulsfolge bietet zwar nicht den dynamischen Bereich von $2M_0$ des Inversion-Recovery-Experiments, ist aber schneller. Am Anfang dieses Experiments steht eine Sättigungspulsfolge. Dabei handelt es sich um mehrere $\pi/2$ -Pulse mit variierendem Abstand. Das Ergebnis

der Sättigungspulsfolge ist eine nicht mehr vorhandene makroskopische Magnetisierung. Dieser Zustand ist meist deutlicher schneller erreicht als eine Zeitdauer von $6T_1$ zu warten, bis sich das thermische Gleichgewicht eingestellt hat. Bei hinreichend großem Messsignal und großen T_1 -Zeiten ist diese Methode vorzuziehen. Da das Warten auf das thermische Gleichgewicht entfällt, ist diese Methode grob um einen Faktor 2 schneller als das „Inversion Recovery“ 4.2.3. Der Verlauf der z -Magnetisierung lässt sich durch

$$M_z(\tau) = M_0 (1 - \exp(-\tau/T_1)) \quad (4.6)$$

beschreiben. Das im Abschnitt 4.2.3 zu Echos gesagte gilt auch hier.

4.2.5 Pulverproben

Bei den untersuchten Proben handelte es sich um sog. Pulverproben. Sie lagen also nicht in einkristalliner Form sondern als polykristallines Pulver vor. Dies hat zur Folge, dass bei vorhandener Quadrupol- und Zeeman-Wechselwirkung die Resonanzfrequenzen orientierungsabhängig sind. Als Beispiel soll hier ein starkes Magnetfeld und eine dazu schwache Quadrupolwechselwirkung mit einem axialsymmetrischen Feldgradienten ($\eta = 0$) betrachtet werden. Die Übergangsfrequenz zwischen zwei Niveaus ist (in erster Ordnung Störungsrechnung) gegeben durch

$$\omega_{m \rightarrow m-1} = \omega_0 + \frac{3e^2qQ}{4I(2I-1)\hbar} \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} (2m-1) \quad (4.7)$$

$$= \omega_0 + \omega'_Q \quad . \quad (4.8)$$

θ ist der Winkel, den die Hauptachse des Quadrupoltensors mit dem äußeren Magnetfeld bildet. Interessant an dieser Gleichung ist, dass es zu jedem Übergang $m \rightarrow m-1$ mit der Frequenz $\omega_0 + \omega'_Q$ einen Übergang $-(n-1) \rightarrow -m$ mit der Frequenz $\omega_0 - \omega'_Q$ gibt. Dies hat zur Folge, dass sich die Frequenzen symmetrisch um ω_0 anordnen. Für einen Spin $I = 1$ ergibt sich

$$\omega_{m \rightarrow m-1} = \omega_0 + \frac{3e^2qQ}{4\hbar} \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} (2m-1) \quad . \quad (4.9)$$

Der Faktor $3e^2qQ/(4\hbar)$ wird oft als Quadrupolkopplungskonstante δ bezeichnet. Das Zeitsignal, d. h. die Magnetisierung, ist nun eine Überlagerung dieser einzelnen Signale mit einer entsprechenden Gewichtung. Alle Orientierungen sind gleich wahrscheinlich und das Zeitsignal wird aus der Integration über die Kugeloberfläche gewonnen. Wäre eine Asymmetrie im Feldgradienten vorhanden, müsste noch

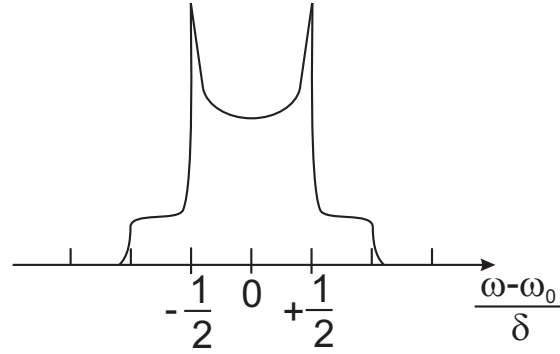


Abbildung 4.7: Pulver- bzw. Pake-Spektrum von Kernen mit Spin $I = 1$ unter dem Einfluss der Quadrupolwechselwirkung. δ ist die Quadrupolkopplungskonstante. Durch Faltung mit einer schmalen Verbreiterungsfunktion sind die Singularitäten bei $\pm 1/2\delta$ endlich.

über den Azimutwinkel integriert werden. Im gewählten Beispiel ist dies aber nicht notwendig. Über (3.57) kann der Zeitverlauf der Magnetisierung berechnet werden:

$$M_+(t) = \frac{1}{4} \int_0^{2\pi} M_+(t, \theta) \sin \theta \, d\theta \quad (4.10)$$

$$= \frac{1}{4} \int_0^{2\pi} I_+ \rho(t, \theta) \sin \theta \, d\theta \quad (4.11)$$

Für den Spin $I = 1$ ist das sog. Pake-Spektrum in Abbildung 4.7 gezeigt. Pake untersuchte als Erster das Pulverspektrum eines dipolar gekoppelten Spin $I=1/2$ -Paares [Pak48]. Aus den Abbruchkanten und Singularitäten von Pake-Spektren können die Kopplungskonstante und der Asymmetrieparameter abgelesen werden.

Im Falle niedriger Magnetfelder fällt dieses Spektrum übrigens nicht in sich zusammen, es ändert aber seine Form. Dann muss nämlich die Hauptachse des elektrischen Feldgradienten als Quantisierungsachse und die Zeeman-Wechselwirkung als Störung aufgefasst werden [Noa86].

„Ein Experiment ist eine List, mit der man die Natur dazu bringt, verständlich zu reden. Danach muss man nur noch zuhören.“

George Wald, amerikanischer Biochemiker
und Nobelpreisträger

5

Messergebnisse und Auswertungen

Zuerst werden die vermessenen Proben und ihre Präparation vorgestellt. Vermessen wurden die Substanzen Hexamethylentetramin, Harnstoff, Paranitrotoluol und Trinitrotoluol. Alle aufgezählten Substanzen bestehen u. a. aus Stickstoff und Wasserstoff. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt dabei auf dem Sprengstoff Trinitrotoluol. Die Untersuchung der anderen Stoffe hatte drei Gründe. Zum einen sollte neben dem indirekten Nachweis auch ein direkter Nachweis versucht werden. Wie schon in 3.7 dargelegt, ist dieser um so schwieriger zu realisieren, je kleiner die zu messende Frequenz ist. Deshalb wurde eine schrittweise Annäherung an den „worst case“-Fall Trinitrotoluol gewählt. Weiterhin konnten so Systeme untersucht werden, die verschieden schnelle Relaxationskanäle aufweisen. Ein letzter, recht banaler Grund war die Tatsache, dass es das Sprengstoffgesetz (SprengV) [Bun] sinnigerweise nicht gerade leicht macht, an Sprengstoff zu gelangen. SprengV 1 § 2 erlaubt die Verwendung geringer Mengen Sprengstoff in der Wissenschaft.

5.1 Probenvorstellung

Im Folgenden sollen nun die untersuchten Substanzen vorgestellt werden. Viele der folgenden Angaben stammen aus [Wik].

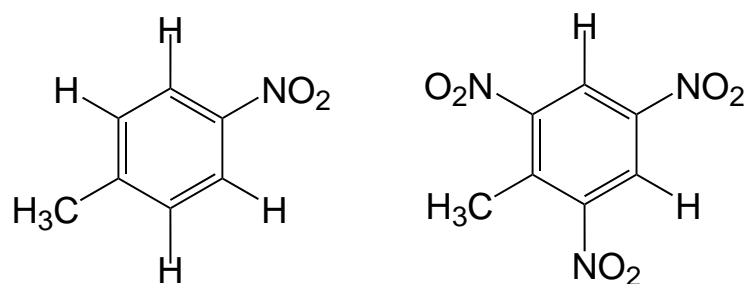


Abbildung 5.1: Strukturformeln von Paranitrotoluol (links) und Trinitrotoluol (rechts)

5.1.1 Paranitrotoluol (PNT)

Paranitrotoluol (PNT) ($C_7H_7NO_2$) ist eines der Vor- bzw. Zwischenprodukte bei der Herstellung von Trinitrotoluol (TNT). Es sublimiert leicht an Luft. Ähnlich wie TNT handelt es sich um ein weißes bis schwach gelbliches Pulver mit einem Gewicht von 137,1 g/mol und einer Dichte von 1,294 g/cm³. Die Struktur von Paranitrotoluol ist in Abbildung 5.1 zu sehen. Das vermessene PNT stammt von der Firma Sigma-Aldrich und besitzt eine Reinheit von mehr als 99%.

Die kristallographischen Daten sind in [BP71] zu finden. Der Abstand der an den Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome beträgt 2,57 Å und 2,65 Å zum Stickstoffatom. Der Winkel zwischen den beiden N–H–Verbindsachsen beträgt 122°. Die Nitrogruppe, deren Ebene um 3° zur Ebene des Benzolrings gedreht ist, führt Torsionsbewegungen durch. Die Methylgruppe vibriert senkrecht zur Symmetrieachse des Moleküls. Das Kohlenstoffatom der Methylgruppe befindet sich in der Ebene des Rings. Acht PNT-Moleküle befinden sich in einer Einheitszelle. Die Hauptachse des elektrischen Feldgradiententensors verläuft entlang der C–N-Bindung. Die quadrupolare Kopplungskonstante q liegt bei 1340 kHz und der Asymmetrieparameter η beträgt 0,408 [HB81].

5.1.2 Trinitrotoluol (TNT)

Die untersuchten TNT-Proben wurden freundlicherweise von der Bundeswehr zur Verfügung gestellt. Es handelte es sich um Sprengstoff aus Minen, die noch zu Übungszwecken bei der Bundeswehr vorhanden waren. Laut Angaben der Mitarbeiter der Bundeswehr handelte es sich um gegossenes TNT aus bulgarischer und um granuliertes TNT aus jugoslawischer Produktion. Weiterhin überreichte die Bundeswehr noch eine Probe hochreinen TNTs, welches durch mehrfaches Rekristallisieren gereinigt wurde.

Die Struktur von TNT ist in Abbildung 5.1 zu sehen. Mit einer Summenformel von $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$ ergibt sich ein Gewicht von 227,1 g/mol. Die Dichte von TNT liegt im Kristall bei 1,64 g/cm³.

Reines TNT ist eine weiße bis schwach gelbliche, kristalline Substanz. Üblicherweise wird der Reinheitsgrad durch eine Messung des Schmelzpunktes bestimmt. Für kommerzielles TNT liegt dieser bei 80,6°C und für hochreines TNT bei 80,8°C. Bei 240°C brennt TNT und explodiert bei 300°C. Durch Zugabe von Eisenoxid oder Schwefel sinkt die Entzündungszeit drastisch. Eine Beimengung von Kalziumhydroxid senkt den Brennpunkt auf ca. 80°C. Je reiner TNT ist, desto größer ist seine Sprengkraft. Durch Altern wird die gelbe Färbung intensiver.

Trinitrotoluol (TNT) ($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$) kommt in zwei Kristallstrukturen vor [GRF69; VGS01]: Einerseits in orthorhombischer und andererseits in monokliner Form. Die orthorhombische Phase ist bei Raumtemperatur metastabil und führt einen Phasenübergang bei einer Temperatur von über 70°C in die monokline Phase durch. Eine genaue Untersuchung des Phasenübergangs ist in [GTRA94] zu finden. Je nach thermischer Behandlung und Kristallisationsprozess kann TNT viele komplizierte imperfekte kristallographische Modifikationen ausbilden [ONta]. Über die jeweiligen Verhältnisse der monoklinen und orthorhombischen Phase in kommerziellen Sprengstoffen ist deshalb leider nichts bekannt. Grundsätzlich scheint schnelles Abschrecken von TNT zur orthorhombischen und langsames Abkühlen zur monoklinen Phase zu führen [MG1b].

In der Einheitszelle befinden sich immer acht Moleküle. Durch den Einbau in den Kristall werden die Moleküle verformt und es können zwei Sorten (A und B) von jeweils vier TNT-Molekülen unterschieden werden [CDE82; GRSS99; SRT99]. Die Winkel, die die Ebenen der Nitrogruppen mit der Ebene des Benzolrings bilden, liegen zwischen 20° und 60°, wobei der kleinste Winkel immer bei der para-Nitrogruppe zu finden ist. Im Kristall befindet sich jede Nitrogruppe an einer anderen Position und da bereits die Sorten A und B zu unterscheiden waren, treten somit sechs Quadrupolwechselwirkungen auf. Es existieren deshalb $6 \times 3 = 18$ NQR-Übergangsfrequenzen. Der Abstand der Stickstoff- und Wasserstoffatome beträgt 2,5 Å und der Winkel zwischen den Dipol-Dipol-Achsen des Stickstoffatoms und seinen beiden benachbarten Wasserstoffatomen liegt zwischen 117,5° und 125,5° [MG1b]. Die NQR-Frequenzen, Quadrupolkopplungskonstanten und Asymmetrieparameter von militärischem TNT wurden vermessen [BSAu00] und sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Hierbei scheint es sich um monoklines TNT zu handeln, da orthorhombisches TNT bei 23°C geringfügig andere Frequenzen aufweist [MR4b].

Hergestellt wird TNT aus Toluol durch mehrfache Nitrierung unter Einsatz von Salpeter- und evtl. Schwefelsäure. TNT ist giftig und kann durch die Haut aufgenommen werden. Helles, rötliches Haar färbt sich durch TNT grün. Seine Herstellung ist teuer, weshalb es fast nur in militärischen Sprengstoffen verwendet wird.

ν_+ / kHz	ν_- / kHz	$e^2qQ/h / \text{kHz}$	η
872	712	1056	0,303
861,5	769	1087	0,170
853	742,5	1064	0,208
850	718	1045	0,253
847	755	1068	0,172
837	742	1052	0,179

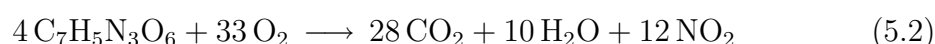
Tabelle 5.1: ^{14}N -NQR-Frequenzen, Kopplungskonstanten und Asymmetrieparameter von militärischem TNT bei Raumtemperatur (aus [BSAu00])

Der Energiegehalt von 1 t TNT beträgt $4,6 \cdot 10^9 \text{ J}$. Die häufig verwendete Einheit des TNT-Äquivalents beruht noch auf der Einheit Kalorie und ist definiert durch

$$1 \text{ KT (Kilotonne TNT)} = 1.012 \text{ cal} = 4,184 \cdot 10^{12} \text{ J} \quad . \quad (5.1)$$

Die Großschreibung soll einer Verwechslung mit der Masseneinheit Kilotonne vorbeugen. Eigentlich ist der Energiegehalt von TNT mit 4,6 MJ/kg gar nicht hoch. Der Energiegehalt von Zucker hat einen Wert von 17 MJ/kg und Fett enthält die doppelte Menge Energie. Es kommt nur auf die schlagartige Freisetzung an. Zur Anschauung soll [Wik] zitiert werden: „Das TNT-Äquivalent von Feuerwerkskörpern liegt unter einem Gramm. . . Ein TNT-Äquivalent von einer Kilotonne entspricht etwa einem Erdbeben der Stärke 4 auf der Richterskala. Die Atombombe, die von den Vereinigten Staaten 1945 über Hiroshima abgeworfen wurde, hatte eine Sprengkraft von etwa 15 Kilotonnen TNT. Im Jahr 1961 wurde von der UdSSR die größte jemals getestete Wasserstoffbombe mit 56 Megatonnen TNT-Äquivalent gezündet.“ Der stärkste momentan bekannte chemische Sprengstoff ist Octanitrocuban. Sein TNT-Äquivalent beträgt 2,1.

Der Sauerstoff im Molekül ist für die Verbrennung wichtig und von seinem Partner, dem Kohlenstoff, nur durch den weniger aktiven Stickstoff getrennt. Der Stickstoff selbst liefert viel Energie bei der Bildung von N_2 . Durch Zufuhr von Energie kann das Molekül aufgebrochen werden und eine Reaktion findet statt. Wird dabei genug Energie frei um erneut eine Reaktion zu veranlassen, kommt es zur Explosion. Eine Reaktionswelle läuft dabei durch den Sprengstoff und diese kann schneller als seine Schallgeschwindigkeit sein. Für TNT liegt diese bei 6.900 m/s. Eine langsame Verbrennung an Luftsauerstoff würde nach



ablaufen. Da TNT aber einen negativen Sauerstoffwert [KM91] besitzt, d. h. selbst nicht genügend Sauerstoff bereitstellen kann, entstehen bei der Explosion auch giftige Stoffe wie Kohlenmonoxid (CO) und Cyanwasserstoff (HCN).

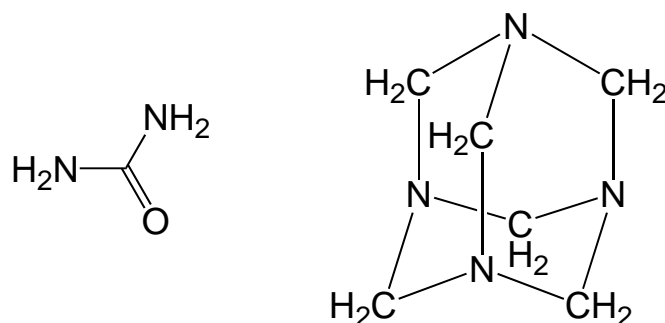


Abbildung 5.2: Strukturformeln von Harnstoff (links) und Hexamethylenetetramin (rechts)

5.1.3 Harnstoff (Urea)

Harnstoff ist bei vielen Lebewesen ein Endprodukt des Stoffwechsels. In der Haut ist Harnstoff enthalten, um Wasser zu binden. Auch wird er als Düngemittel und Streusalz, zum Abbau von Stickoxiden und in der Medizin verwendet. Explosiv ist Harnstoff nicht, wobei eine Nitrierung dies ändern kann [KM91]. Harnstoff war der erste organische Stoff, der synthetisch aus anorganischen Stoffen hergestellt werden konnte. Der lateinische Name lautet „Urea Pura“, weshalb er in der Literatur unter der Bezeichnung Urea zu finden ist.

Die Struktur von Harnstoff ist in Abbildung 5.2 zu sehen. Es handelt sich um ein weißes Salz, das tetragonale Prismen bildet. Die Molmasse von Harnstoff beträgt 60,06 g/mol. Durch verschiedene Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Harnstoff ein fast planares Molekül ist [GBH97]. Harnstoff besitzt einen großen Asymmetrieparameter. Bei 22°C konnte aber nur der NQR-Übergang mit der höchsten Frequenz gemessen werden [CTM59].

5.1.4 Hexamethylenetetramin (Urotropin)

Neben Harnstoff ist Hexamethylenetetramin in Abbildung 5.2 dargestellt. Ein anderer häufig zu findender Name ist Urotropin. Das Molekül ist dreidimensional zu sehen. Die Stickstoffatome befinden sich in den Ecken eines Tetraeders. Zwischen den Stickstoffatomen befindet sich jeweils eine CH₂-Gruppe (sog. Adamantan-Struktur). Es kann zur Lebensmittelkonservierung verwendet werden und ist Hauptbestandteil des Brennstoffs ESBIT. Hergestellt wird es aus Formaldehyd und Ammoniak. Durch Nitrierung kann aus Hexamethylenetetramin der Sprengstoff RDX gebildet werden. Ebenso wie Harnstoff ist es gut löslich in Wasser. Seine chemische Summenformel ist C₆H₁₂N₄, die Dichte ist 1,33 g/cm³ und die Molmasse beträgt 140,19 g/mol.

Eine der ersten Strukturuntersuchungen von Hexamethylentetramin wurde von Dickinson und Raymond [DR23] durchgeführt. Weitere Daten sind in [DWP70] für 20°C und für tiefere Temperaturen in [KSC95] zu finden. Strukturaufklärung mit Röntgendiffraktometrie wurde in [SH75] untersucht. Die Einheitszelle enthält zwei Hexamethylentetramin-Moleküle. Auf Grund der Symmetrie des Moleküls verschwindet der Asymmetrieparameter η [CTM59]. Zur Herstellung von Hexamethylentetramin-Kristallen sei auf [ZFG⁺99] verwiesen.

5.2 Probenpräparation

Alle vermessenen Substanzen wurden mit einem Mörser zerkleinert, um ein möglichst feines Pulver zu erhalten. Das Pulver wurde je nach gebotenen Platz des Spektrometers und des Probenstabs in Glasröhrchen mit verschiedenen Durchmessern (5, 7,5 und 10 mm Innendurchmesser und 12 mm Länge) gefüllt und noch etwas verdichtet, um das vorhandene Volumen möglichst gut auszunutzen. Verschlussen wurden die Glasröhrchen mit Teflonkappen. Teflon ist ein Kunststoff, der keine Wasserstoffatome besitzt, und somit die Messung nicht beeinflussen kann.

Mit Einkristallen zu arbeiten wäre interessant gewesen. Hier hätte die quadrupolare Wechselwirkung noch genauer untersucht werden können. In Anbetracht der Tatsache, dass im Rahmen dieser Arbeit Sprengstoffe in Minen betrachtet werden und Sprengstoffproduzenten ihre Produkte nur gießen und erkalten lassen und evtl. pressen, werden Einkristalle nicht weiter berücksichtigt. Es ist auch schwierig, saubere Einkristalle von TNT herzustellen (siehe Abschnitt 5.1.2).

5.3 Durchgeführte Experimente

Im Folgenden sollen nun die durchgeführten Experimente nach untersuchten Substanzen geordnet aufgelistet werden. Für die in dieser Arbeit untersuchten Methoden der Doppelresonanz sind neben den NQR- und NMR-Frequenzen bei den jeweiligen Magnetfeldern besonders die charakteristischen Zeiten der Systeme Wasserstoff und Stickstoff von Bedeutung, da diese Werte die Dauer des Experiments bestimmen und ggf. bestimmte Untersuchungen unmöglich machen. Auch waren nur Messungen bei Raumtemperatur interessant, da die Arbeit Grundlagen zur Detektion von TNT in Personenabwehrminen legen soll. Der Einfachheit halber wurden alle Substanzen deshalb einige Grad Celsius oberhalb der Raumtemperatur mit Hilfe eines warmen Luftstroms thermisch stabilisiert. Für jede gemessene Frequenz wurde der Probenstab und der Duplexer falls notwendig angepasst (siehe Abschnitt 4.1).

Normalerweise wird das Glasröhrchen mit der Probe einfach in die Spule geschoben und findet durch die Spule selbst Halt. Die niedrigen Frequenzen von TNT haben zur Folge, dass große Kapazitäten und Induktivitäten für den Schwingkreis benötigt werden. Da die Induktivität proportional zur Windungszahl ist, wurde sehr dünner Draht von 0,2 mm Durchmesser mit Hilfe einer Bohrmaschine um die Probe gewickelt und festgeklebt. In diesem Fall wurde die Probe durch zusätzliche, seitlich angeklebte Streifen aus Pappe in ihrer Position gehalten.

Zur Auswertung der „Saturation Recovery“-Experimente (siehe Abschnitt 4.2.4) wurden die Daten nicht an (4.6), sondern an die leicht modifizierte Form

$$M_z(\tau) = M_A + (M_E - M_A) * (1 - \exp(-\tau/T_1)) \quad (5.3)$$

angepasst. M_A ist die Anfangs- und M_E die Endmagnetisierung. Diese Gleichung trägt der Tatsache Rechnung, dass die Anfangsmagnetisierung nicht Null ist, wie in (4.6) angenommen. Der exponentielle Verlauf der Magnetisierung wird durch die longitudinale Relaxationszeit T_1 charakterisiert.

Da das aufgenommene Zeitsignal eine Superposition vieler Frequenzen ist und besonders bei den hier vermessenen niedrigen Frequenzen viele Störungen auftreten (Stichwort: Radio), wurde eine Fourier-Transformation vorgenommen und aus dem erhaltenen Spektrum über einen Bereich, der ungefähr der Linienbreite entsprach, integriert. Störungen und auch Rauschen außerhalb dieses Frequenzbereichs konnte so heraus gefiltert werden.

5.3.1 Hexamethylenetetramin (Urotropin)

Von allen untersuchten Substanzen besitzt Hexamethylenetetramin die höchste NQR-Frequenz, nämlich 3,31 MHz bei Raumtemperatur (26,6°C) [WP52; AT65]. Aus den Daten ist abzulesen, dass die Frequenz ziemlich linear im angegebenen Bereich von -196°C und +26,6°C verläuft. Die Steigung beträgt ca. -450 Hz/K. Außerdem bedingt die Symmetrie, dass der Asymmetrieparameter η verschwindet. Beim Einbau der Moleküle in den Kristall kann es aber durch intermolekulare Wechselwirkungen doch zu einem kleinen Asymmetrieparamter kommen. Die Druckabhängigkeit der NQR-Frequenz wurde zusätzlich in [MOSH66] untersucht. Im Gegensatz zur Temperatur steigt die Frequenz mit wachsendem Druck.

Messungen am Stickstoffsystem

Zuerst einmal sind natürlich die Messungen am Stickstoffsystem interessant. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Resonanzfrequenz bei einer Temperatur von

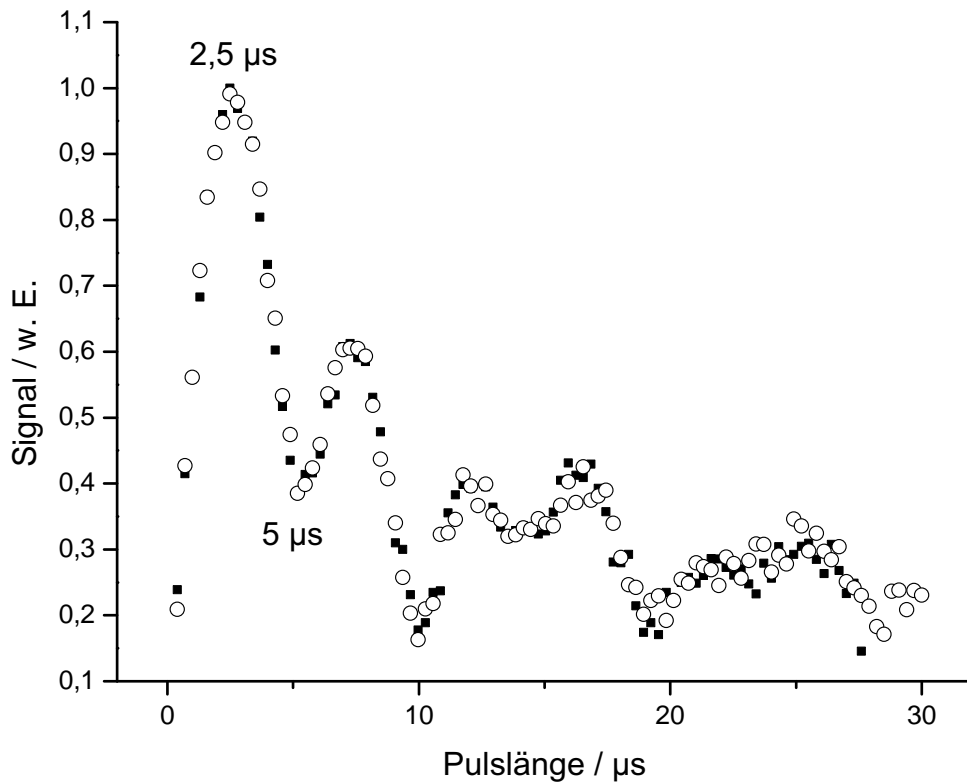


Abbildung 5.3: Bestimmung der $\pi/2$ -Pulslänge des Stickstoffs in Hexamethylentetramin bei einer Temperatur von 297 K. Es sind zwei Messungen mit identischen Parametern und jeweils 50 Akkumulationen zu sehen.

297 K bei 3,308 MHz liegt [CN88; AT64]. Um ein maximales Messsignal zu erhalten, wird die optimale Pulsdauer für einen sog. 90° -Puls bestimmt. Dazu werden die Spins der Probe aus dem Gleichgewicht mit einem Puls je nach Dauer mehr oder weniger stark ausgelenkt. Das Optimum ist erreicht, wenn die maximale Magnetisierung messbar ist. Der für einen Einkristall optimale Winkel von 90° wird für ein Pulver zu $119,3^\circ$. Dieser wird dann als effektiver 90° -Puls bezeichnet. Die maximal mögliche Amplitude entspricht auch nur 43% im Vergleich zum Einkristall [Dar3b].

Die Pulse sollten so kurz und so rechteckig wie möglich sein. Bei zu kurzen Pulsen und damit zu hoher Spannung ergeben sich aber elektrische Überschlüge im Schwingkreis mit der Probe, welche die Messung unmöglich machen. Die Bestimmung der optimalen $\pi/2$ -Pulsdauer ist exemplarisch in Abbildung 5.3 für eine geeignet gewählte Pulsamplitude zu sehen. In diesem Fall wurde eine $\pi/2$ -Pulslänge von $2,5 \mu\text{s}$ gewählt.

Die quadrupolare Relaxationszeit T_{1N} , also die Abgabe von Magnetisierung an das Gitter, wurde mit der Saturation-Recovery-Pulsfolge (siehe 4.2.4) gemessen. Die

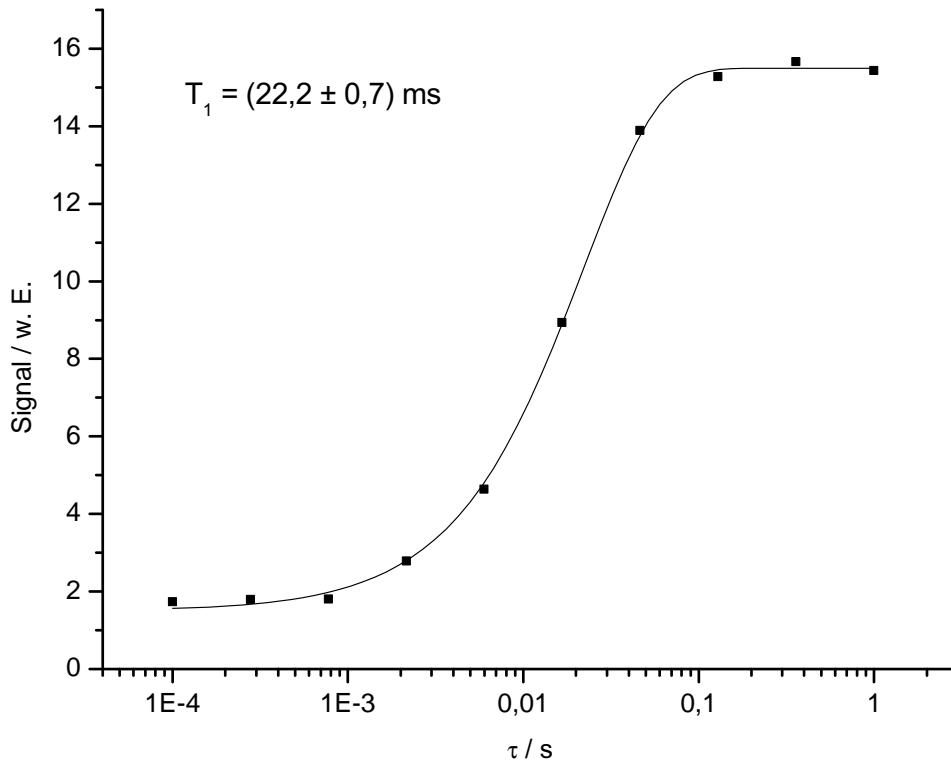


Abbildung 5.4: Ermittlung der T_1 -Relaxationszeit des Stickstoffs mit einem Saturation-Recovery-Experiment in Hexamethylentetramin bei einer Temperatur von 297 K. Die Zahl der Akkumulationen betrug 100.

Auswertung der Daten in Abbildung 5.4 ergibt die Relaxationszeit $T_{1N} = (22,2 \pm 0,7)$ ms. Dies ist das Doppelte des Wertes von 10 ms, den [AT65] bei der gleichen Temperatur gemessen haben. Eventuell war die Bestimmung der Temperatur der Probe problematisch, da die Autoren bei einer Temperatur von 292,5 K bereits einen Wert von 18 ms ermittelten. Die Bestimmung von T_{1N} geschah aber durch eine andere Art von Experiment mit einer sog. Steady-State-Sequenz. In diesem Fall handelte es sich um eine Pulsfolge aus vielen 90° -Pulsen, welche alle den gleichen zeitlichen Abstand hatten. Aus dem FID nach den Pulsen und dem gewählten Abstand ermittelten sie ihren Wert für T_{1N} . Möglicherweise ist auch hier der Grund für die Diskrepanz zu suchen.

Die Spin-Spin-Relaxation des Stickstoffsystems, also die Zeit, mit der der FID abfällt, wurde ebenfalls bestimmt. Sie beträgt $T_{2N} = (4,2 \pm 0,2)$ ms.

Messungen am Wasserstoffsystm

Zur weiteren Charakterisierung von Urotropin wurde das Verhalten der Relaxationszeiten des Wasserstoffsystems bei verschiedenen Magnetfeldern untersucht. Dazu wurden Field-Cycling-Experimente (siehe Abbildung 4.2) durchgeführt. Da hierbei mit möglichst großer Anfangsmagnetisierung gearbeitet werden sollte, wurde zuerst die longitudinale Relaxationszeit $T_{1H}(30\text{ MHz}) = (49 \pm 2)\text{ s}$ bei hohen Magnetfeldern bestimmt. Die Polarisierung der Probe fand bei einem Feld von 28 MHz statt. Ein höherer Wert wurde nicht gewählt, da die durch den benötigten elektrischen Strom entstehende Wärme nicht mehr hätte abgeführt werden können. Um Zeit zu sparen wurde für die im Folgenden beschriebenen Experimente nicht auf die (fast) vollständige Einstellung des thermischen Gleichgewichts gewartet, sondern für die Zeit im Polarisationsfeld Werte zwischen 50 und 100 s gewählt. Da die Anfangsmagnetisierung in einem Experiment aber immer identisch war, stellte dies kein Problem dar.

Das weitere Relaxationsverhalten, insbesondere bei 3,3 und 3,5 MHz, wurde untersucht. Die Probe wurde polarisiert und verbrachte dann eine vorgegebene Zeit t_{ev} im Evolutionsfeld. Die verbliebene Magnetisierung wurde im Detektionsfeld von 42 MHz gemessen. Zu sehen sind diese Messungen in Abbildung 5.5. Auffallend sind die ν_+ - und ν_- -Linien mit einer Breite von jeweils ungefähr 200 kHz, die eine Unterstruktur zu haben scheinen. Die Breite ist durch die Quadrupol- und die Dipolwechselwirkung gegeben. Durch den Einbau von Hexamethylentetramin in einen Kristall verändern Nachbarmoleküle den elektrischen Feldgradienten und erzeugen zusätzlich eine kleine Asymmetrie. Die in der Abbildung zu sehenden Linien stellen eine Überlagerung von mehreren einzelnen Linien dar, die aber mit dieser Methode nicht weiter aufgelöst werden können.

Mit den Informationen über die Position der „gemittelten“ ν_+ - und ν_- -Linie ($(3,46 \pm 0,12)\text{ MHz}$ und $(3,22 \pm 0,12)\text{ MHz}$), kann der Verlauf der Energieniveaus im Hexamethylentetramin-System und die entsprechenden Übergangsfrequenzen berechnet werden. Eine genaue Erklärung des Programms wird in Anhang 6.1 gegeben. Für die Quadrupolkopplungskonstante ergibt sich ein Wert von $q = 4,43\text{ MHz}$ und für den Asymmetrieparameter $\eta = 0,0073$. Auch diese Werte sind deshalb „gemittelte“ Werte zu verstehen. Mit den bekannten gyromagnetischen Verhältnissen von Wasserstoff und Stickstoff (siehe Tabelle 3.1) kann somit Abbildung 5.6 gezeichnet werden. Auf Grund des kleinen Asymmetrieparameters ist auch eine ν_0 -Linie zu erwarten. Dieser Übergang besitzt aber eine sehr kleine Frequenz und wird wegen der schnellen Relaxation experimentell hier nicht direkt messbar sein.

Es stellt sich die Frage nach dem Relaxationsverhalten in Bereichen, in denen die Übergangsfrequenzen gleich sind, und in den angrenzenden Bereichen. Das Resultat dieser Messungen ist in den Abbildungen 5.7 und 5.8 dargestellt.

Die Erklärung für die schnelle Relaxation bei 3,3 und 3,5 MHz ist mit Abbildung

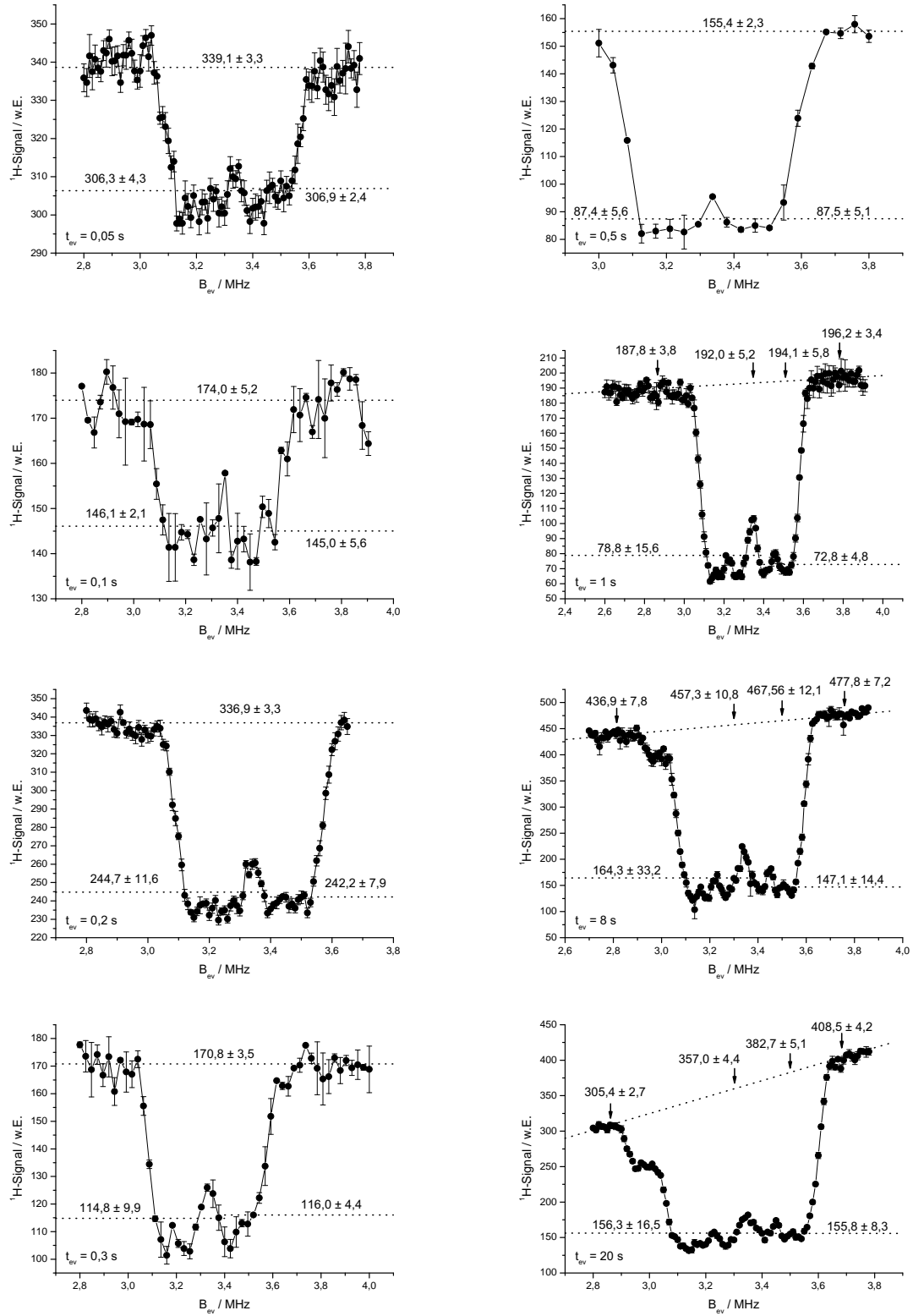


Abbildung 5.5: ^1H -Signalverläufe bei verschiedenen langen Evolutionszeiten t_{ev} in Hexamethylentetramin. Details sind im Text zu finden.

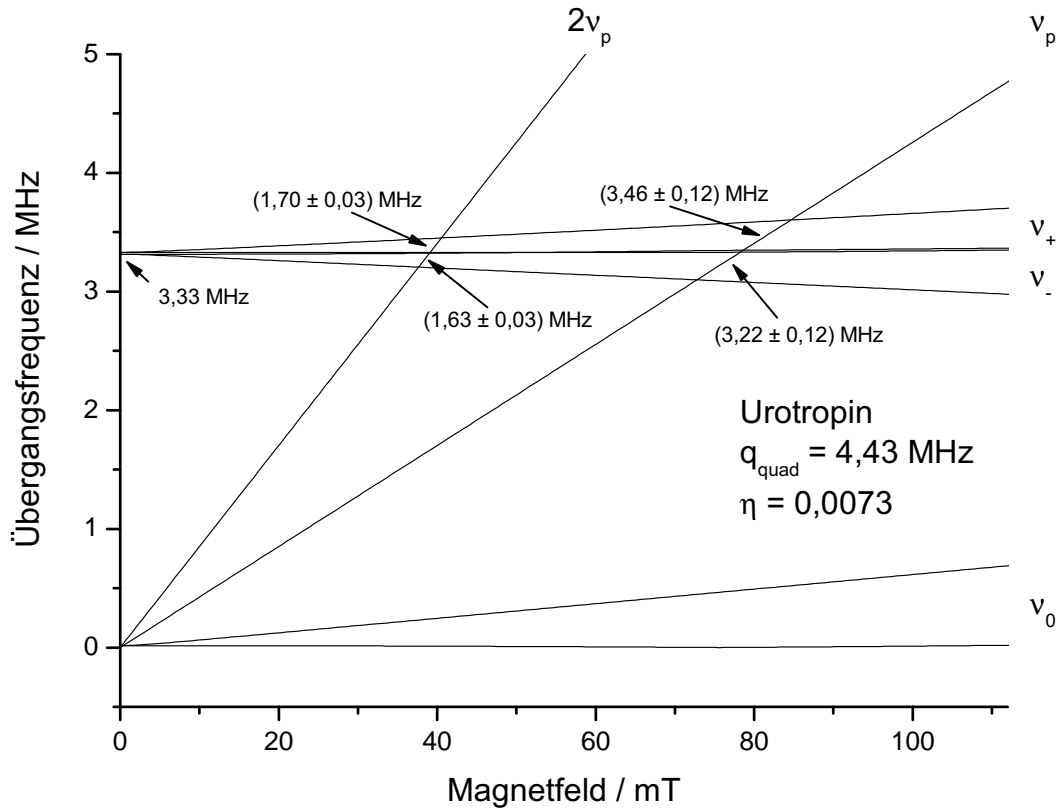


Abbildung 5.6: Übergangsfrequenzen im Urotropinsystem in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld. ν_p stellt die Übergangsfrequenz eines Wasserstoffkerns und $2\nu_p$ entsprechend die von zwei Wasserstoffkernen dar. ν_+ , ν_- und ν_0 sind Stickstofffrequenzen. Ihre Verteilung ergibt sich durch die Mittelung über die isotrope Orientierung der Urotropinmoleküle im Pulver. Die angegebenen Zahlenwerte beziehen sich auf die Mitte der Linien und ihre Breite.

5.6 leicht zu erklären. Die Wasserstoffkerne geben ihre Magnetisierung nicht nur direkt an das Gitter ab, sondern zusätzlich indirekt über den Stickstoff, da die Kerne dipolar gekoppelt sind. Da sich Relaxationsraten addieren, kann

$$\frac{1}{T_{eff}} = \frac{1}{T_{1H}} + \frac{1}{T_{ind}} \quad (5.4)$$

geschrieben werden. Unter der Annahme, dass die Relaxationszeit T_{1H} bei 3,3 und 3,5 MHz auch $(17,15 \pm 0,42)$ s beträgt, kann die indirekte Relaxationszeit zu $T_{ind}(3,3 \text{ MHz}) = (0,87 \pm 0,12)$ s und $T_{ind}(3,5 \text{ MHz}) = (0,54 \pm 0,01)$ s bestimmt werden. Sie ist um eine Größenordnung langsamer als die quadrupolare Relaxation des Stickstoffs und damit ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der limitierende Faktor. Wird ein realitätsnäherer Wert von $T_{1H} = 15$ s angenommen, ändert sich nur

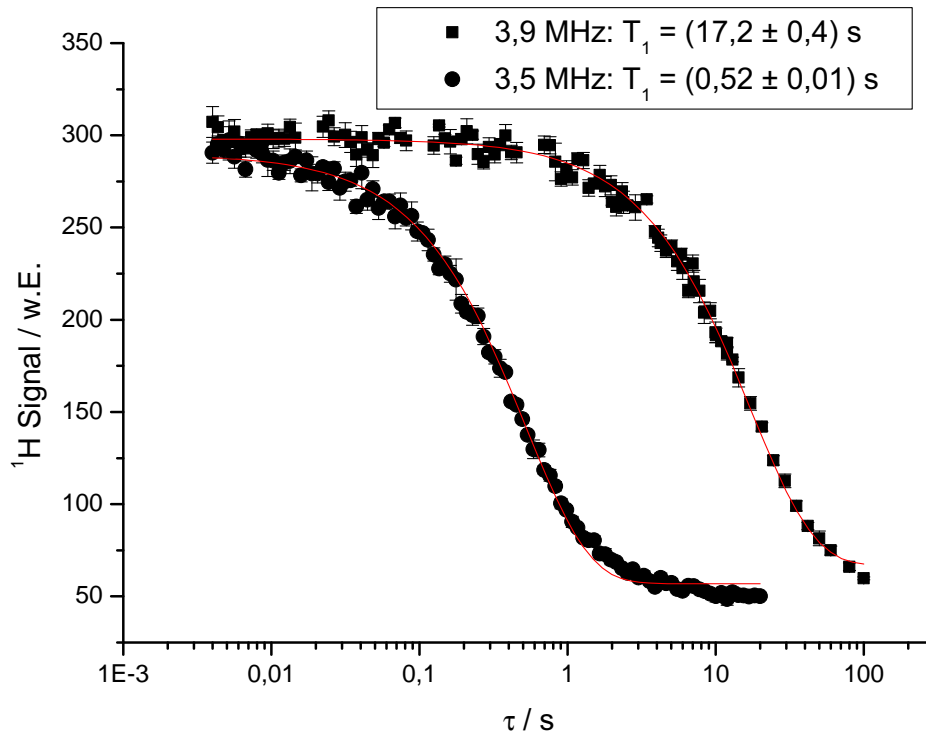


Abbildung 5.7: Relaxationsverhalten des Wasserstoffsystems im resonanten Fall bei 3,5 MHz und im nicht-resonanten Fall bei 3,9 MHz in Hexamethylentetramin.

$T_{ind}(3,3 \text{ MHz}) = (0,88 \pm 0,12) \text{ s}$ minimal. Zusätzlich wurde versucht, aus den in Abbildung 5.5 dargestellten Signalverläufen die indirekte Relaxationszeit zu ermitteln. Aus den prozentualen Abfällen lassen sich ebenfalls die indirekten Relaxationszeiten bestimmen. Das Ergebnis ist $T_{ind}(3,3 \text{ MHz}) = (0,39 \pm 0,05) \text{ s}$ und $T_{ind}(3,5 \text{ MHz}) = (0,43 \pm 0,07) \text{ s}$. Da der ermittelte Wert für $t_{ev} = 20 \text{ s}$ vom exponentiellen Verhalten abweicht, wurde auch eine Auswertung ohne diesen versucht. Hier ergibt sich $T_{ind}(3,3 \text{ MHz}) = (0,44 \pm 0,03) \text{ s}$ und $T_{ind}(3,5 \text{ MHz}) = (0,50 \pm 0,05) \text{ s}$. Vergleichend sind diese Ergebnisse in Abbildung 5.9 dargestellt. Bezogen auf 3,5 MHz sind alle Werte im Rahmen des Fehlers in Übereinstimmung. Den aus den Relaxationsmessungen bei konstant gehaltenem Magnetfeld ermittelten Werten kann bei 3,3 MHz mehr Vertrauen geschenkt werden. Diese Werte weisen aber eine Besonderheit auf. Das Magnetfeld entspricht der Mitte zwischen ν_- - und ν_+ -Linie. Während die ^1H -Relaxationsmessung genau diese Frequenz misst, wird bei der Auswertung aus den prozentualen Abfällen über einen Bereich gemittelt. Letzteres hat zur Folge, dass ein Teil der schnelleren Relaxation vor allem in der ν_- -Linie zu scheinbar kürzeren Relaxationszeiten führt. Bei genauer Betrachtung ist bei den Signalverläufe für $t_{ev} = 1 \text{ s}$, 8 s und 20 s eine Unterstruktur in den Linien zu erkennen. Inwieweit dies auf die Geometrie zurückzuführen ist, wurde nicht weiter untersucht.

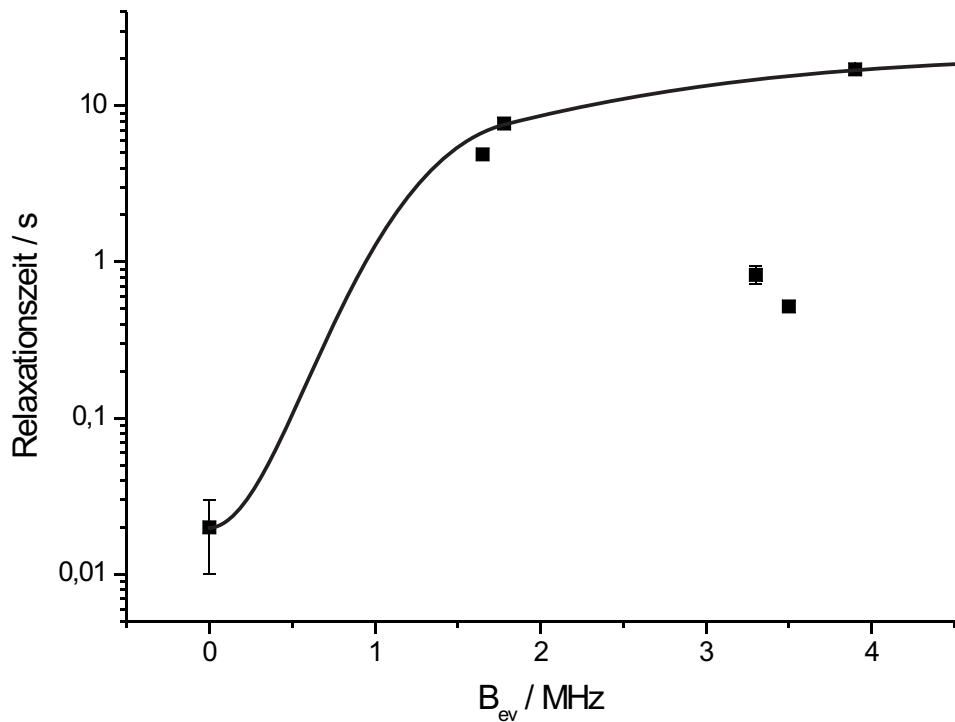


Abbildung 5.8: Relaxationszeiten des Wasserstoffsystems bei verschiedenen Frequenzen in Hexamethylentetramin. Die eingezeichnete Linie ist kein Fit und dient nur der Anschauung. Sie soll grob den Verlauf der Relaxationszeit ohne Wechselwirkung mit dem Stickstoffsystem skizzieren.

Für die beiden Frequenzen kann ein Bild mit Reservoiren wie in Abbildung 5.10 gezeichnet werden. Magnetisierung kann von jedem Reservoir in jedes andere mit den angegebenen charakteristischen Zeiten fließen. Es wurde auch eine Verstärkung des ^{14}N -Signals durch Transfer eines Teils der Polarisation von den Wasserstoff- auf die Stickstoffkerne versucht, was aber leider erfolglos blieb. Dies ist aber nicht weiter verwunderlich, da aus der Abbildung zu erkennen ist, dass die Magnetisierung schneller vom Stickstoffsystem an die Umgebung abgegeben wird als sie vom Wasserstoffsystem übertragen werden kann. Eine Verstärkung des ^{14}N -Signals ist auf diesem Weg somit nicht möglich.

In Abbildung 5.6 ist noch ein Schnittpunkt der Linie $2\nu_p$ mit den Linien ν_+ und ν_- zu sehen. Daher ist der Messpunkt in Abbildung 5.8 bei 1,65 MHz nicht fehlerhaft. Hier findet ein sog. Doppelquantenübergang statt. Zwei Wasserstoffkerne bringen zusammen die Energie für die Wechselwirkung mit dem Stickstoffkern auf. Übergänge höherer Ordnung sind prinzipiell möglich, werden aber immer unwahrscheinlicher. Außerdem wird es experimentell schwierig diese Übergänge zu beobachten, da die Relaxationszeit T_{1H} mit abnehmender Frequenz immer kürzer wird. Eine

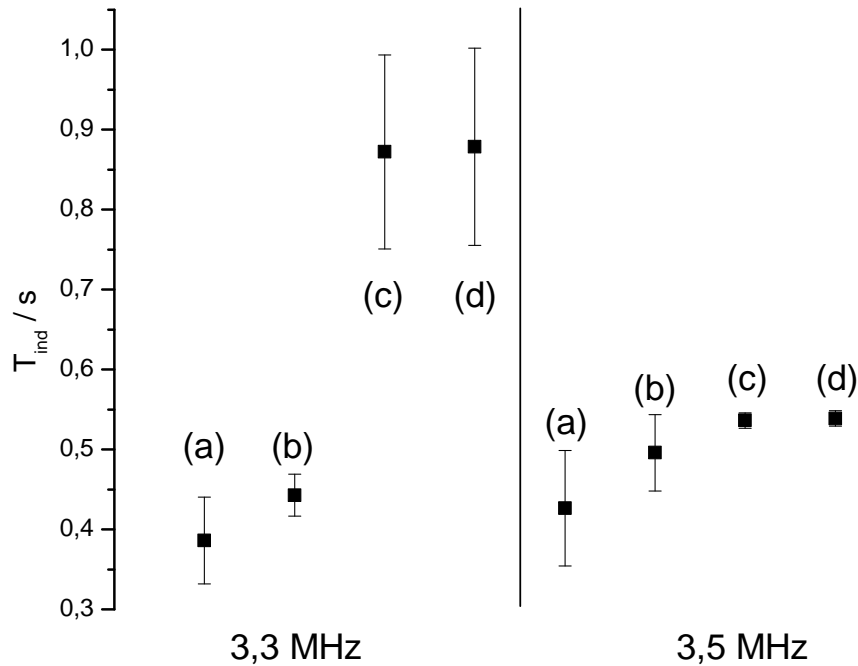


Abbildung 5.9: Zeiten für die indirekte Relaxation im Urotropinsystem für ein Magnetfeld von 3,3 bzw. 3,5 MHz. Jeweils dargestellt ist (a) die ermittelte Zeit aus den prozentualen Abfällen aus Abbildung 5.5, (b) wie (a) nur ohne den Wert für $t_{ev} = 20$ s, (c) der aus der Ratengleichung 5.4 für $T_{1H} = 17,2$ s und (d) wie (c) nur mit $T_{1H} = 15$ s.

Messung des Signalverlaufs im Bereich des Doppelquantenübergangs ist in Abbildung 5.11 zu sehen. Die Relaxationszeit in der Mitte des Doppelquantenübergangs beträgt $(4,9 \pm 0,2)$ s. Knapp außerhalb (bei 1,78 MHz) ist ihr Wert $(7,3 \pm 0,2)$ s. Deutlich ist auch der Abfall der Relaxationszeit mit der Frequenz zu erkennen (siehe hierzu auch Abschnitt 3.6).

In Zusammenarbeit mit Dr. Danuta Kruk wurden weitere Simulationen durchgeführt. Details zu diesen Simulationen sind in Abschnitt 6.2 zu finden. Betrachtet wurde dazu ein System bestehend aus drei Teilchen im Hexamethylentetramin-Molekül (siehe Abbildung 5.2): Ein Stickstoffatom und zwei Wasserstoffatome. Aus den kristallographischen Daten von [KSC95] und [GSC⁺01] ergibt sich ein Abstand der Wasserstoffkerne zum Stickstoffkern von 1,8 Å. Die ermittelten Parameter der Quadrupolwechselwirkung sind $q = 4,43$ MHz und $\eta = 0,04$.

In [CN88] sind für 296 K die Werte $q = 4,408$ MHz und $\eta = 0$ angegeben. Für Hexamethylentetramin mit Kristallwasser bei 298 K wurden die Werte zu $q = 4,137$ MHz und $\eta = 0,042$ bestimmt. Somit scheint sich in den vermessenen Proben kein Kristallwasser befunden zu haben und die Ergebnisse sind überzeugend.

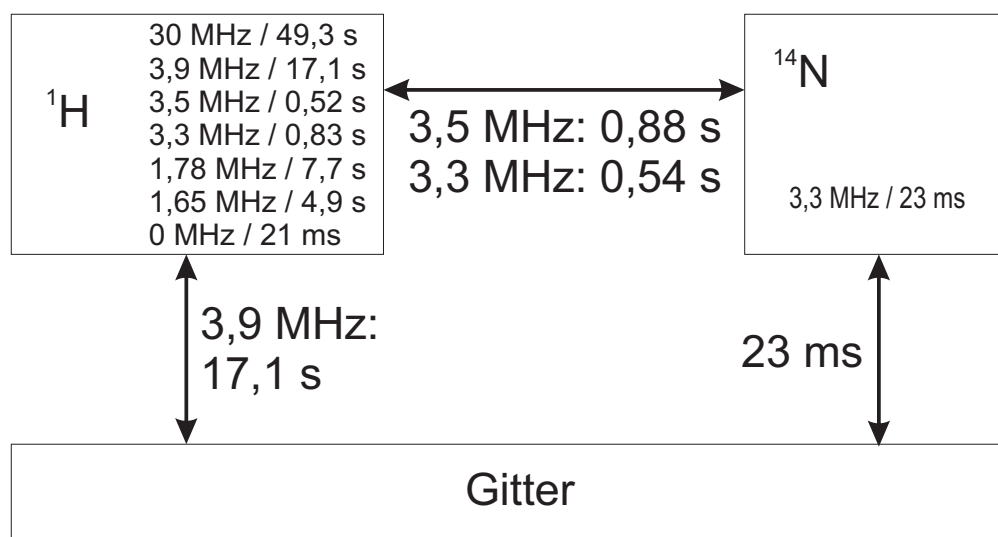


Abbildung 5.10: Charakteristische Zeiten im Urotropinsystem für ein Magnetfeld von 3,3 bzw. 3,5 MHz. Die angegebenen Zeiten im ^1H -Kasten sind effektive Relaxationszeiten, zu der beide von dort ausgehenden Relaxationskanäle beitragen.

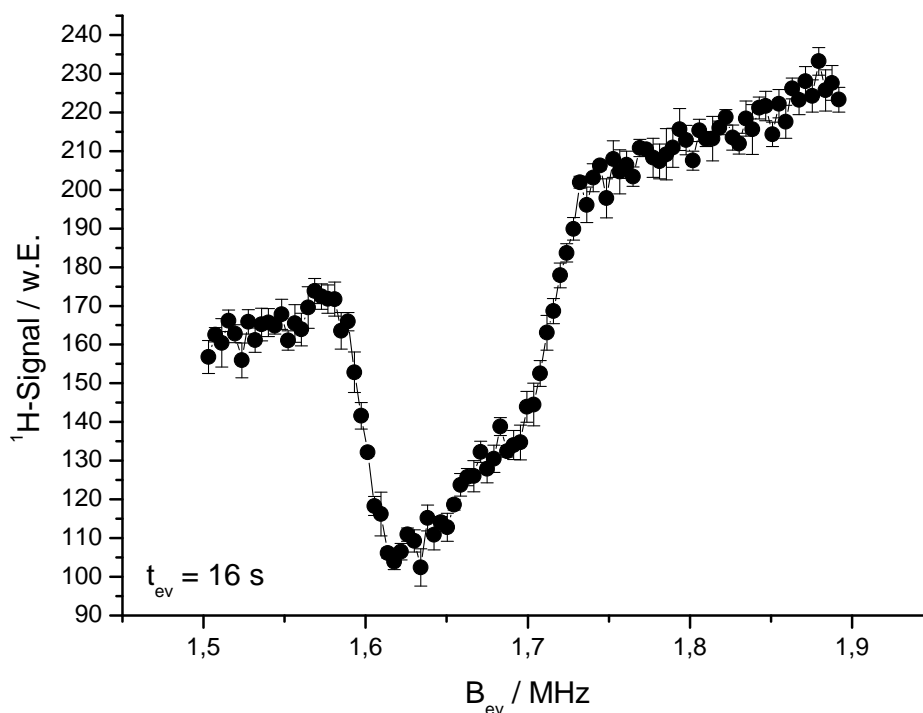


Abbildung 5.11: Signalverlauf im Bereich des Doppelquantenübergangs in Hexamethylentetramin für eine Verweildauer im Evolutionsfeld B_{ev} von 16 s.

5.3.2 Harnstoff (Urea)

Die Substanz mit der nächstkleineren Quadrupolfrequenz ist Harnstoff, in der englischen Sprache Urea genannt. Die NQR-Übergänge liegen für eine Temperatur von 273 K bei 2,84 MHz und 2,30 MHz. Für eine Temperatur von 298 K wird nur noch 2,29 MHz angegeben [CN88]. Dies mag damit zusammen hängen, dass die ν_+ -Linie mit steigender Temperatur immer schwächer wird und über 22°C kaum noch sichtbar ist. Solch ein Verhalten wird auf ein Einsetzen von Reorientierungen der NH_2 -Gruppen ab 0°C zurückgeführt, da sich auch die Linienbreite der Protonenresonanz entsprechend ändert [CTM59].

Die Art der durchgeführten Messungen entsprechen denen im Abschnitt 5.3.1 beschriebenen, weshalb sie nicht erneut erläutert werden. Die Temperatur wurde trotz der obigen Ausführungen auf 300 K festgesetzt.

Messungen am Stickstoffsystem

Es wurden wieder die vorbereitenden Messungen durchgeführt. Der Schwingkreis des Probenkopfes wurde auf 2,9 MHz abgestimmt, da die ν_+ -Linie bei reiner NQR einige zehn kHz unterhalb von 2,84 MHz zu finden sein sollte. Die gewählte Länge für einen $\pi/2$ -Puls betrug 3 μs . Ein Spektrum ist in Abbildung 5.12 gezeigt.

Bei einer Differenzfrequenz von 93,3 kHz ist die ν_+ -Linie von Harnstoff zu sehen. In diesem Fall muss dieser Wert von der Referenzfrequenz von 2,919 MHz subtrahiert werden, um die Frequenz der ν_+ -Linie zu erhalten. Es ergibt sich somit ein Wert von 2,826 MHz. Die hohe Zahl von Akkumulationen zeigt die geringe Signalstärke dieser Linie. Die quadrupolare Relaxationszeit T_{1N} wurde aus Abbildung 5.13 zu $(2,15 \pm 0,24)$ s ermittelt.

Messungen am Wasserstoffsystem

Mit dem Wissen, dass zwischen 2 und 3 MHz die Kernquadrupolresonanz-Übergänge von Harnstoff liegen, wurde dieser Bereich mit den Methoden der Field-Cycling-Spektroskopie für verschiedene Evolutionszeiten untersucht. Die Relaxationszeiten im hohen Magnetfeld betragen $T_{1H}(27 \text{ MHz}) = (110,7 \pm 1,8)$ s und $T_{1H}(28 \text{ MHz}) = (112,1 \pm 8,8)$ s. Zu sehen sind die Messungen in Abbildung 5.14.

Die Einquantenübergänge im Magnetfeld sind bei $(2,28 \pm 0,04)$ MHz und $(2,87 \pm 0,05)$ MHz zu finden. Für kurze Zeiten im Evolutionsfeld ist ein Transfer von Polarisation vom Wasserstoff- auf das Stickstoffsystem zu sehen. Dass dies so schnell geschieht liegt an der starken Dipol-Dipol-Kopplung, die für den Transfer sorgt. Im Unterschied zu Hexamethylentetramin sind hier Stickstoff und Wasserstoff chemisch gebunden und deshalb sehr nahe beieinander (siehe Strukturformel in 5.2).

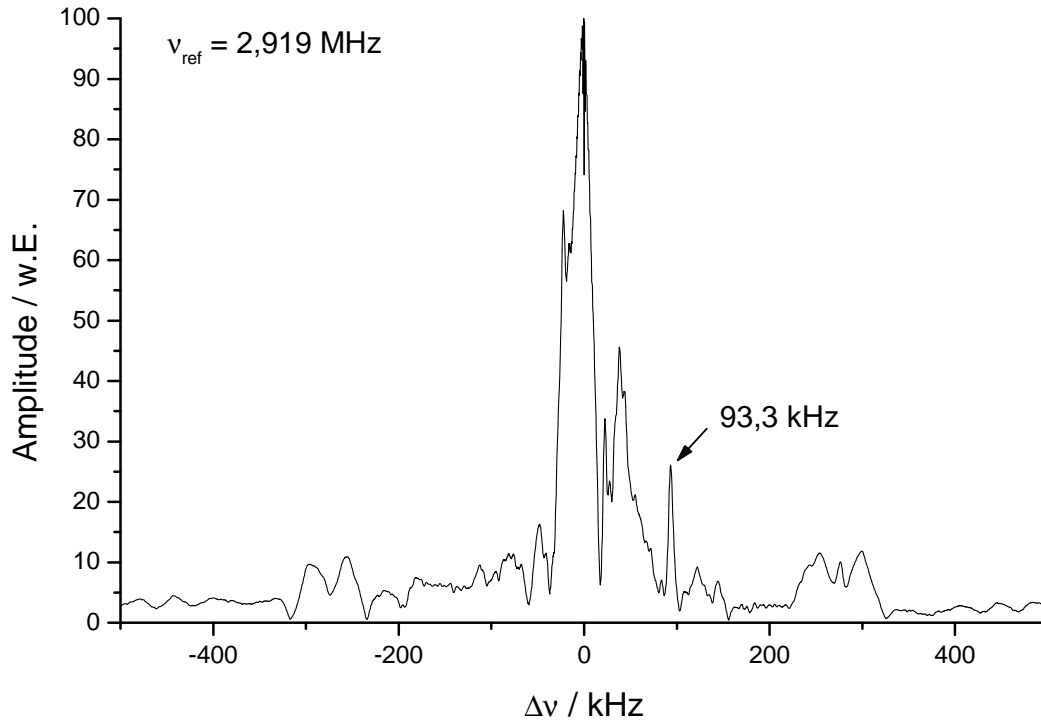


Abbildung 5.12: NQR-Spektrum von Harnstoff. Die Referenzfrequenz lag bei 2,919 MHz und die Zahl der Akkumulationen lag bei 1000.

Die Linien sind deshalb auch breiter als beim Urotropin und nur bei kurzer Evolutionszeit noch zu trennen. Aus diesem Grund wurde bei dieser Substanz nicht versucht, über den Signalabfall die indirekte Relaxation zu bestimmen. In den Abbildungen für $t_{ev} = 0,1 \text{ s}$ und $0,3 \text{ s}$ sind auch schon die Doppelquantenübergänge zu erkennen.

Mit den Positionen der Einzelquantenübergänge lässt sich wieder der Verlauf der Energieniveaus und die entsprechenden Übergangsfrequenzen in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld ermitteln. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.15 gezeigt. Die Abbildung gibt die Position der Doppelquantenübergänge mit $(1,14 \pm 0,01) \text{ MHz}$ und $(1,42 \pm 0,01) \text{ MHz}$, was die Messungen auch bestätigten. Zu sehen ist dieser Bereich in Abbildung 5.16.

Das Relaxationsverhalten des Wasserstoffsystems ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Wie zu erwarten ähnelt der Verlauf der Kurve dem der in 5.14 gezeigten Signalverläufe.

Für die indirekte Relaxationsrate im Doppelquantenübergang ist es möglich, einen Wert von $T_{ind}(1,16 \text{ MHz}) = (0,86 \pm 0,15) \text{ s}$ zu bestimmen. Die Berechnung der indirekten Relaxationsrate in den Einzelquantenübergängen lässt sich mit den vorhandenen Daten nicht durchführen. Es kann aber gesagt werden, dass sie deutlich

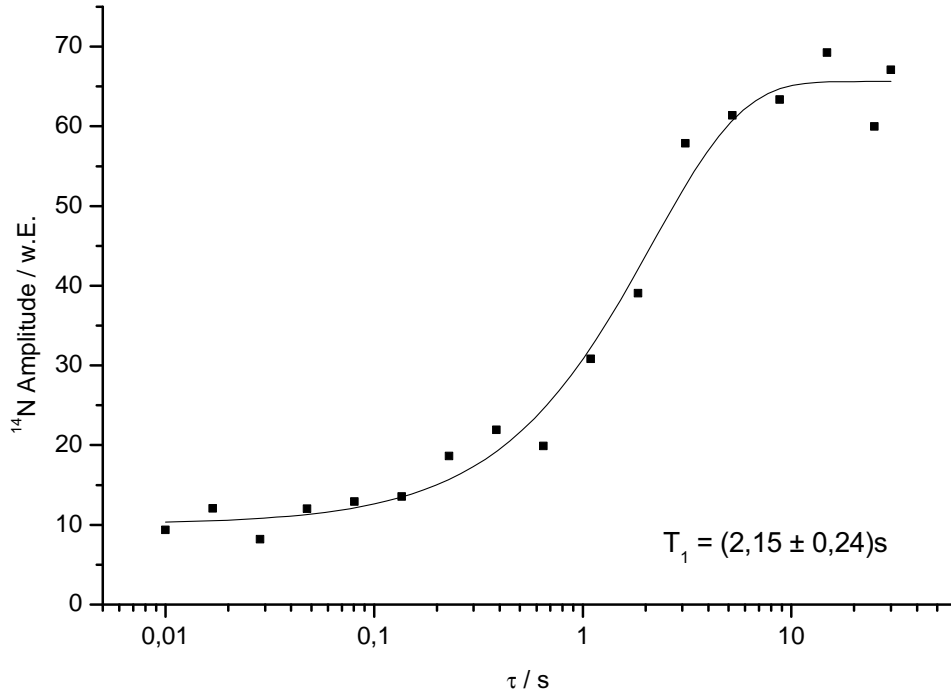


Abbildung 5.13: Ermittlung der T_1 -Relaxationszeit des Stickstoffs mit einem Saturation-Recovery-Experiment in Harnstoff bei einer Temperatur von 300 K. Die Zahl der Akkumulationen betrug 1000.

schneller als die quadrupolare Relaxation von 2,4 s und auch schneller als die indirekte Relaxation im Doppelquantenübergang sein muss, um konsistent mit den Signalverläufen in Abbildung 5.14 zu sein. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.18 zu sehen.

Damit ist Harnstoff ein idealer Kandidat für die verstärkte NQR. Polarisation wird vom Wasserstoff- auf das Stickstoffsystem schnell übertragen, wird aber nur langsam vom Stickstoff an die Umgebung abgegeben. Ein Experiment sähe dann aus wie in Abbildung 4.2 mit dem Unterschied, dass das Detektionsfeld das Nullfeld darstellt. Die ersten solcher Messungen verliefen negativ, da keine Abhängigkeit von der Verweildauer im Evolutionsfeld zu erkennen war. Unter der Annahme, dass der Polarisationstransfer sehr schnell stattfindet, kann dieser aber auch bei einer sehr kurzen Verweildauer oder sogar schon beim Schalten des Magnetfelds stattfinden. Dazu muss der Transfer der Polarisation schneller als das Schalten des Magnetfelds stattfinden, d.h. in deutlich weniger als 1 ms stattgefunden haben. Das Resultat dieser Messung ist in Abbildung 5.19 zu sehen. Als Evolutionsfeld wurde der ν_+ -Übergang gewählt, aber dort nur die kurze Zeit von 10 ms im Evolutionsfeld verbracht. Schon bei nur 5 Akkumulationen trat die ν_+ -Linie im Spektrum deutlich hervor im Vergleich zu 1000 notwendigen Akkumulationen ohne diese Ver-

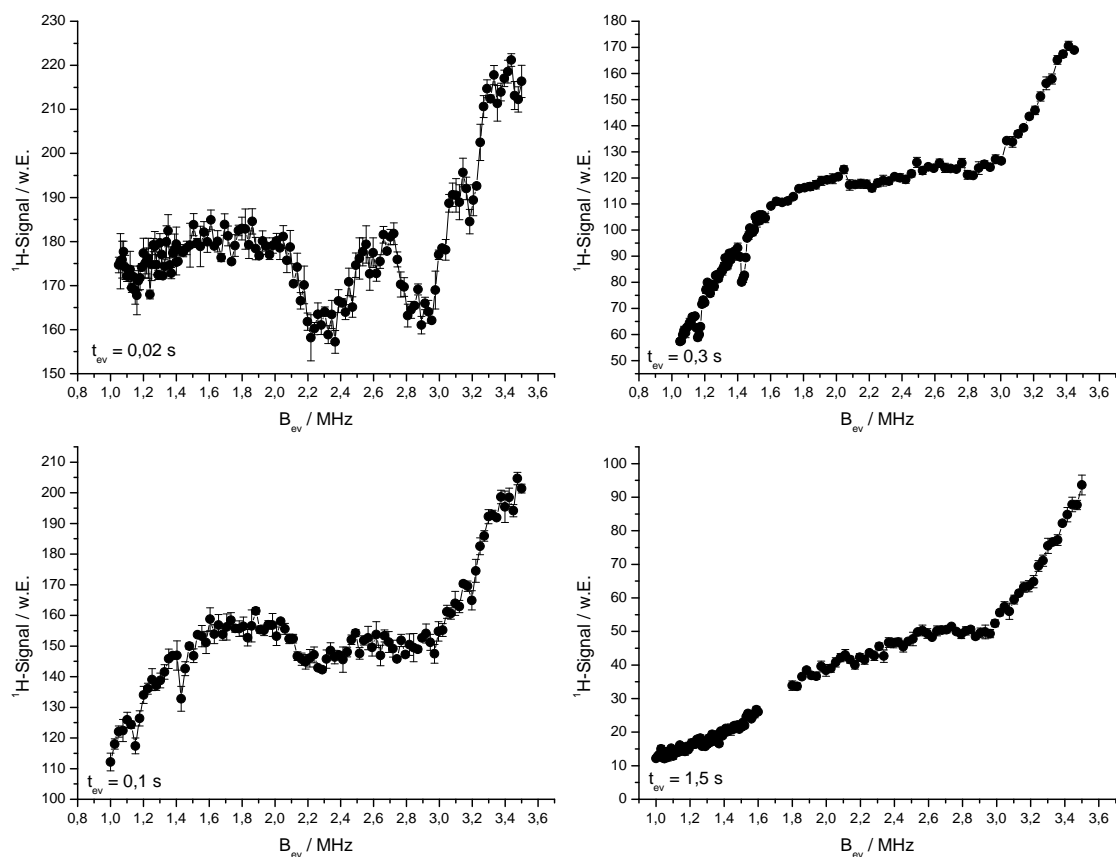


Abbildung 5.14: Signalverläufe bei verschiedenen langen Evolutionszeiten t_{ev} in Harnstoff. Die Unterbrechung in der Abbildung für $t_{ev} = 1,5$ s ist durch zwei separate Messungen begründet. Details sind im Text zu finden.

stärkung (vgl. Abbildung 5.12). Eine explizite quantitative Auswertung wurde nicht durchgeführt.

Details zu den weiteren Simulationen werden in Abschnitt 6.2 gegeben. Bei diesen Rechnungen wurde nur eine der beiden NH_2 -Gruppen betrachtet. Der Abstand der Wasserstoff- von den Stickstoffkernen beträgt 1 Å und der HNH-Winkel 118,6° [GBH97]. Mit diesen Daten wurden die Quadrupolparameter $q = 3,46$ MHz und $\eta = 0,29$ ermittelt (siehe Abbildung 5.20). Dies stimmt gut mit den in der Literatur zu findenden Werten von $q = 3,42$ MHz und $\eta = 0,32$ überein [CN88].

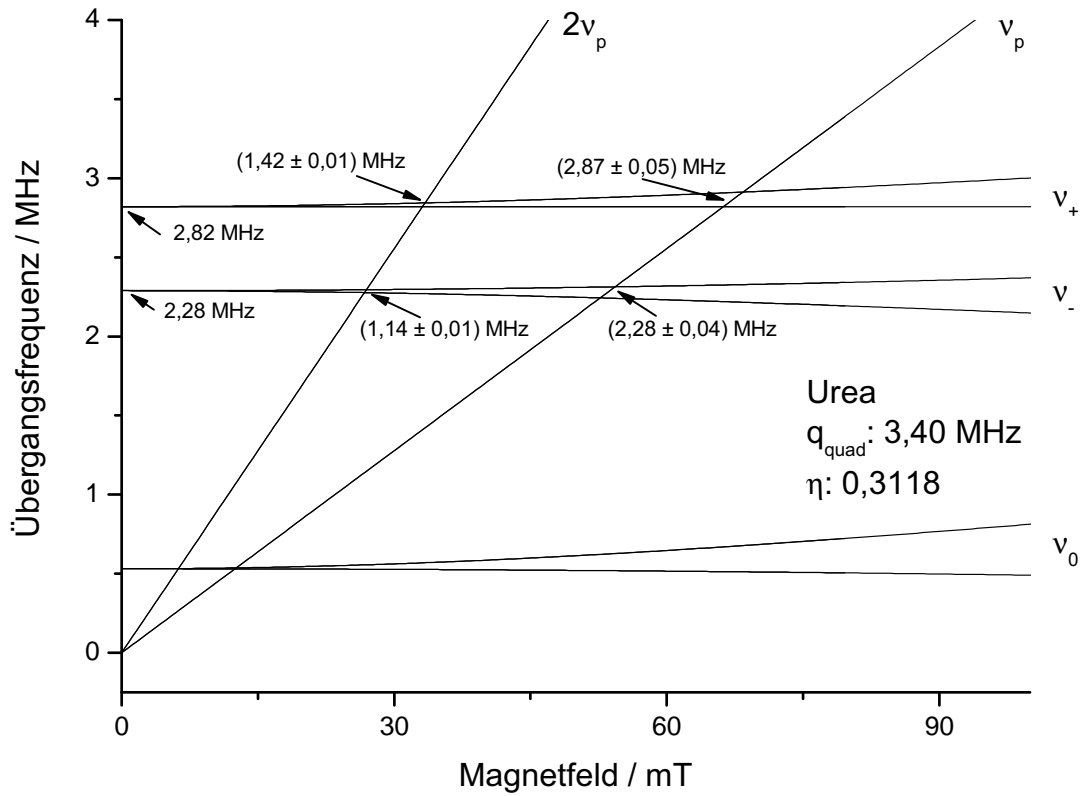


Abbildung 5.15: Übergangsfrequenzen im Harnstoffsystem in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld. ν_p stellt die Übergangsfrequenz eines Wasserstoffkerns und $2\nu_p$ entsprechend die von zwei Wasserstoffkernen dar. ν_+ , ν_- und ν_0 sind Stickstofffrequenzen. Ihre Verteilung ergibt sich durch die Mittelung über die isotrope Orientierung der Harnstoffmoleküle im Pulver. Die angegebenen Zahlenwerte beziehen sich auf die Mitte der Linien und ihre Breite.

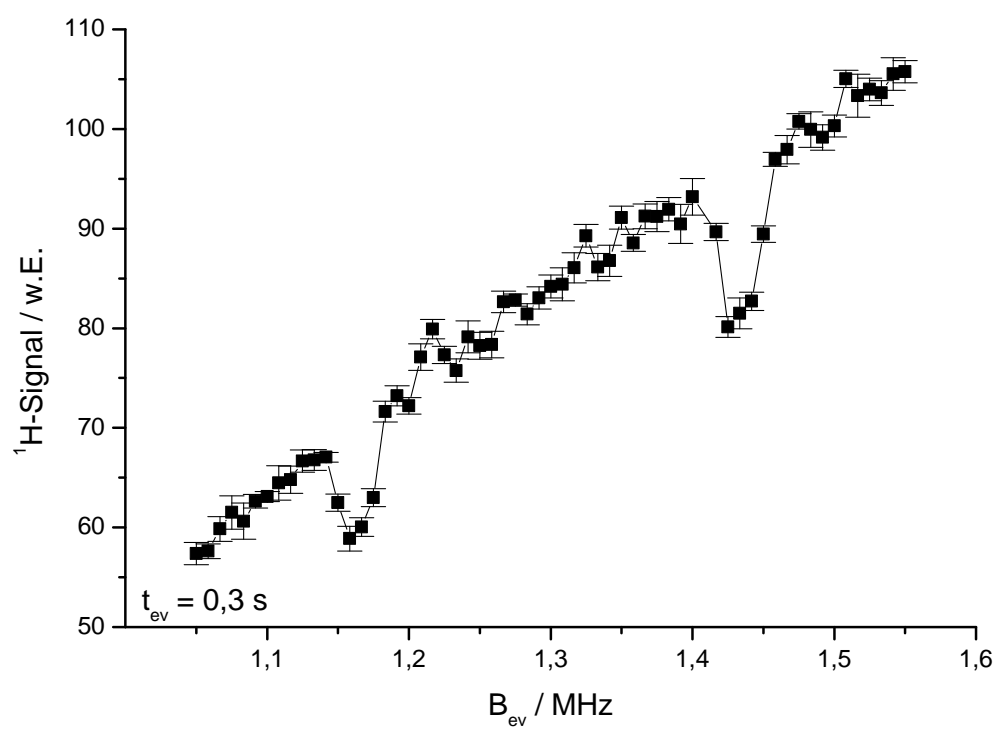


Abbildung 5.16: Signalverlauf im Bereich des Doppelquantenübergangs in Harnstoff für eine Verweildauer im Evolutionsfeld B_{ev} von 0,3 s.

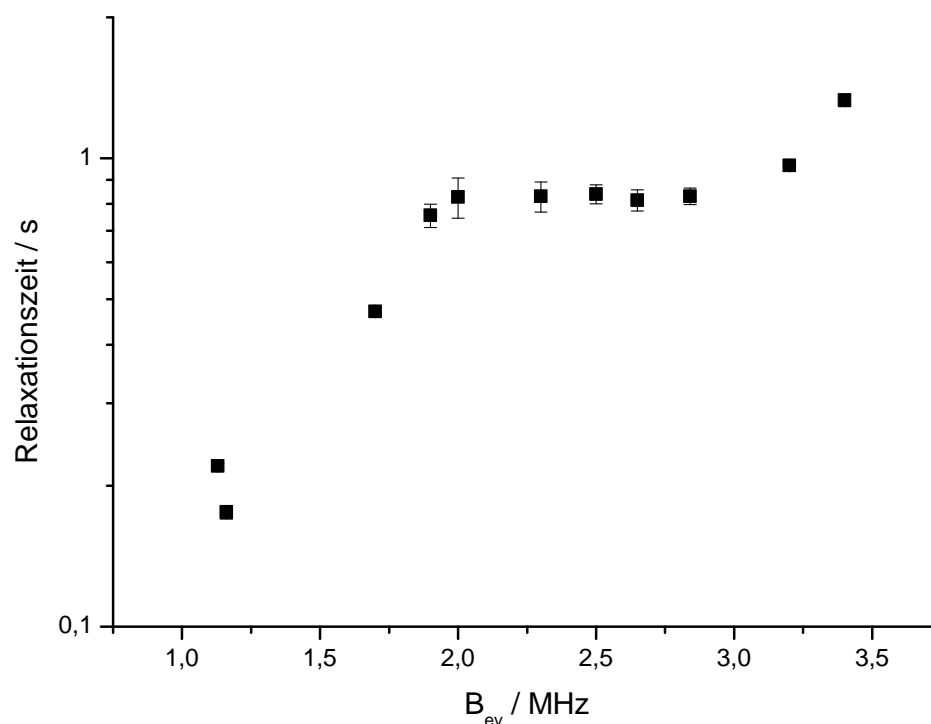


Abbildung 5.17: Relaxationszeiten des Wasserstoffsystems in Harnstoff bei verschiedenen Frequenzen.

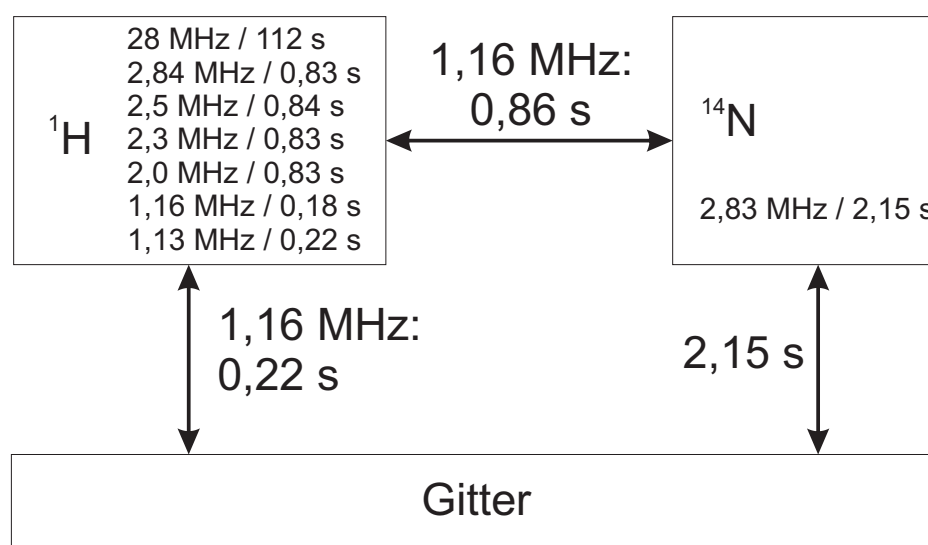


Abbildung 5.18: Charakteristische Zeiten im Harnstoffsystem. Die angegebenen Zeiten im ^1H -Kasten sind effektive Relaxationszeiten, zu der beide von dort ausgehenden Relaxationskanäle beitragen.

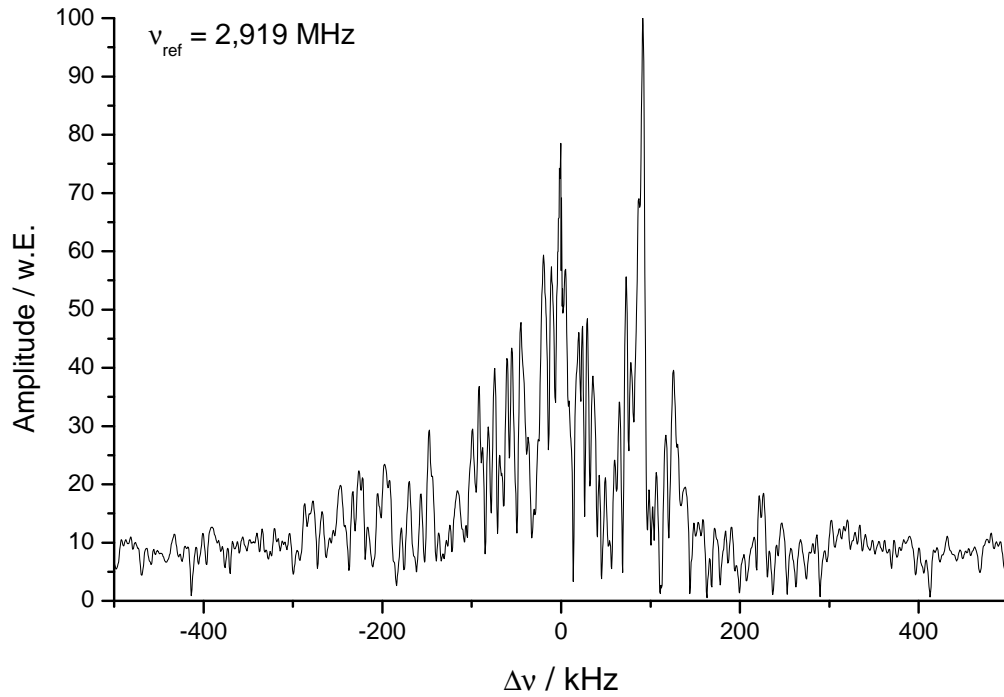


Abbildung 5.19: Verstärktes NQR-Spektrum von Harnstoff. Die Referenzfrequenz lag wieder bei 2,919 MHz und die Zahl der Akkumulationen nur bei 5.

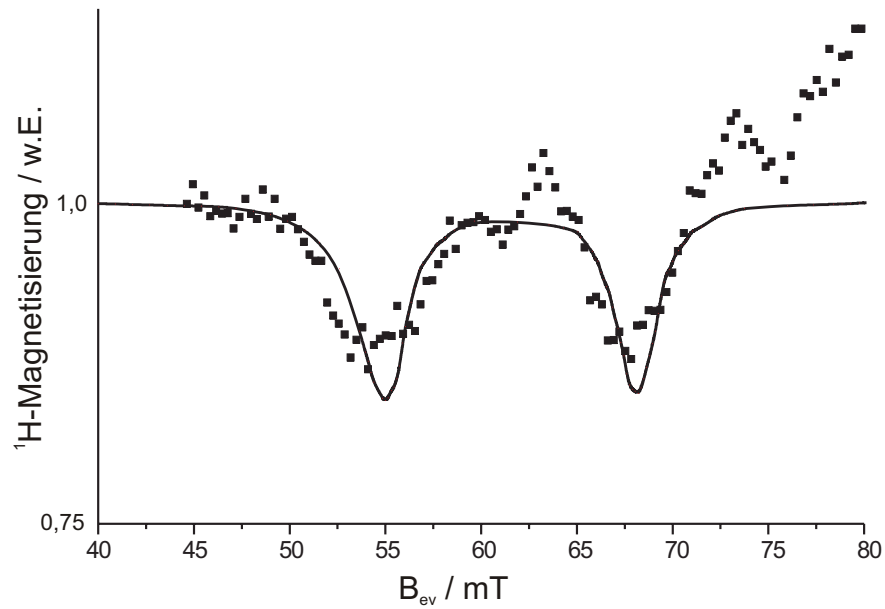


Abbildung 5.20: Experimentelle und berechnete ^1H -Magnetisierung für eine Evolutionszeit $t_{ev} = 20 \text{ ms}$ in Harnstoff. Die durchgezogene Linie ist die theoretische Vorhersage.

5.3.3 Paranitrotoluol

Paranitrotoluol ähnelt bis auf die beiden fehlenden NO_2 -Gruppen dem Trinitrotoluol, wie auch an den Strukturformeln in Abbildung 5.1 zu sehen ist. An dieser Substanz wurden Erfahrungen gesammelt um diese später an verschiedenen Trinitrotoluol-Proben anzuwenden. Die hier dargestellten Ergebnisse sind teilweise auch in [NPA⁺02] zu finden.

Messungen am Stickstoffsystem

Auf Messungen am Stickstoffsystem wurde wegen der geringen Aussichten auf Erfolg verzichtet. Die benötigten Daten wurden aus den Messungen am Wasserstoffsystem berechnet.

Messungen am Wasserstoffsystem

Zuerst interessierte wieder die Relaxationszeiten des Wasserstoffsystems in Abhängigkeit des äußeren Magnetfelds. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 5.21 zu sehen. Bei einem Feld von 18,6 MHz beträgt die Relaxationszeit $T_{1H} = (45 \pm 5)$ s.

Auf der Suche nach den Einzel- und Doppelquantenübergänge wurde ein Bereich von 0,1 bis 1,35 MHz ausgemessen. Dargestellt sind drei dieser Messungen in Abbildung 5.22.

Zuerst einmal sind die Positionen der Einzelquantenübergänge bei 1,157 MHz und bei 882 kHz zu finden. Neben der Positionsbestimmung der Doppelquantenübergänge bei 575 kHz und 450 kHz erlauben die Daten für $t_{ev} = 15$ s sogar die Bestimmung der ν_0 -Linie bei 205 kHz. Da hier wegen des äußeren Magnetfelds keine reine Kernquadrupolresonanz untersucht wurde, gilt $\nu_0 = \nu_+ - \nu_-$ nicht. An der Kurve für $t_{ev} = 600$ ms ist zu erkennen, dass schon Polarisierung vom Wasserstoff- und Stickstoffsystem übertragen wurde, die T_{1H} -Relaxation aber kaum wirksam geworden ist. Ein Vergleich der dargestellten Daten zeigt, dass die Systeme stark gekoppelt sind und ein Transfer von Polarisierung auf das Stickstoffsystem schnell stattfindet.

Aus den Positionen der Einzelquantenübergänge können wieder die Quadrupolparameter $q = 1350,2$ kHz und $\eta = 0,379$ bestimmt werden. Damit sollten die reinen NQR-Übergänge bei 1140 kHz und 884 kHz liegen.

Das Relaxationsverhalten wurde an verschiedenen Positionen innerhalb der Übergänge, am Rand und außerhalb genauer bestimmt. Zu sehen sind zwei dieser Messungen in Abbildung 5.23 und die Auswertungen in Abbildung 5.24. Der Verlauf der Relaxationszeiten ähnelt wie zu erwarten dem Signalverlauf in Abbildung 5.22.

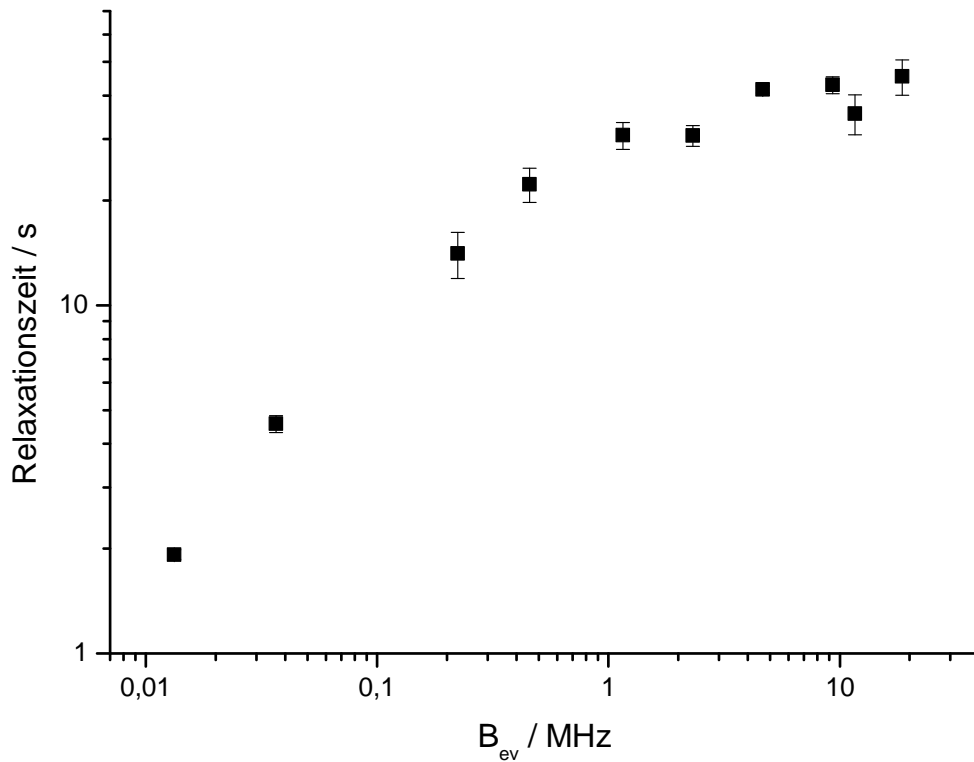


Abbildung 5.21: Relaxationszeiten des Wasserstoffsystems in Paranitrotoluol bei verschiedenen Frequenzen.

Mit Hilfe der Ratengleichung 5.4 kann die indirekte Relaxation berechnet werden. Die T_{1H} -Relaxationszeit wurde durch Interpolation geeigneter Relaxationszeiten außerhalb der Übergänge ermittelt. Es ergeben sich indirekte Relaxationszeiten von $T_{ind}(891 \text{ kHz}) = (103 \pm 8) \text{ s}$ und $T_{ind}(1157 \text{ kHz}) = (76 \pm 5) \text{ s}$ für die Einzelquantenübergänge und $T_{ind}(450 \text{ kHz}) = (44 \pm 3) \text{ s}$ und $T_{ind}(567 \text{ kHz}) = (59 \pm 4) \text{ s}$ für die Doppelquantenübergänge. Dieser Wert entspricht den Relaxation des Stickstoffs an Gitter, da der Transfer von Polarisation auf den Stickstoff schneller stattfindet. Um die charakteristische Zeit zu ermitteln, mit der Polarisation vom Wasserstoff- zum Stickstoffsystem fließt, wurde der Signalverlauf der ν_+ -Linie in Abbildung 5.23 bis 50 ms genauer untersucht (dargestellt in Abbildung 5.25). Der Bereich mit der Abfallzeit von 2 ms soll hier nicht weiter beachtet werden, da er innerhalb der Schaltzeit des Spektrometers liegt. Der sich anschließende Abfallzeit von $(32,2 \pm 9,6) \text{ ms}$ gibt die Relaxationszeit des ^1H -Systems auf dieser Zeitskala an. Trotz der ebenfalls vorhandenen direkten Relaxation des Wasserstoffsystems an die Umgebung stellt dies wegen der unterschiedlichen Größenordnungen auch die charakteristische Zeit für die Kopplung des Wasserstoff- mit dem Stickstoffsystem dar. Mit diesen Daten kann nun Abbildung 5.26 gezeichnet werden.

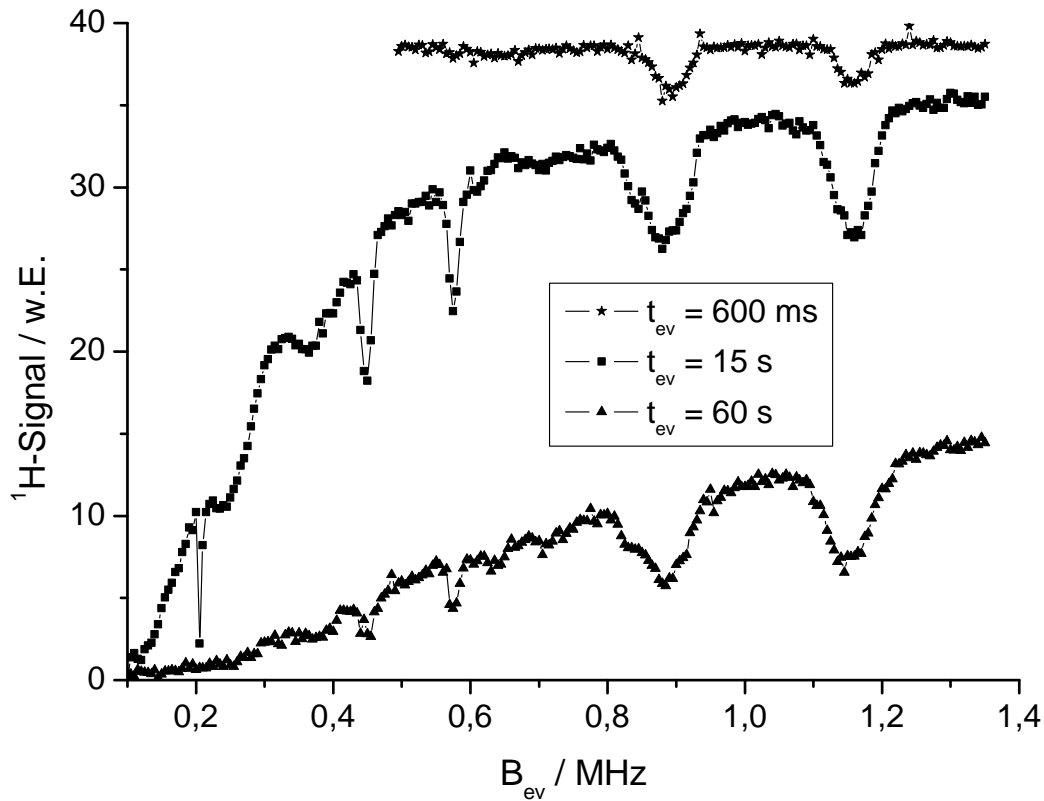


Abbildung 5.22: Signalverläufe bei verschieden langen Evolutionszeiten t_{ev} in Paranitrotoluol. Zur besseren Unterscheidung wurde die Linie für $t_{ev} = 600$ ms nach oben verschoben. Weitere Details sind im Text zu finden.

In weiteren Simulationen zu Paranitrotoluol wurde eine H–N–H–Gruppe betrachtet, wobei es sich bei den Wasserstoffkernen um die dem Stickstoff nächsten Nachbarn handelt. Die kristallographischen Daten stammen aus [BP71]. Die Abstände der beiden Wasserstoffatome zum Stickstoffatom ist fast gleich und wurden mit 2,6 Å berücksichtigt. Der Winkel zwischen den beiden N–H–Achsen beträgt 122°. Die z -Komponente des elektrischen Feldgradiententensors liegt fast exakt entlang der C–N–Bindung und die y -Achse liegt senkrecht zur NO₂-Ebene [HB81]. Die Simulationen ergeben Quadrupolparameter von $q = 1,35$ MHz und $\eta = 0,38$. In Abbildung 5.27 sind die Übergangsenergien und in Abbildung 5.28 die experimentelle und berechnete Magnetisierung dargestellt. Die berechneten Quadrupolparameter stimmen gut mit den von [HB81] genannten Werten von $q = 1340$ kHz und $\eta = 0,408$ überein.

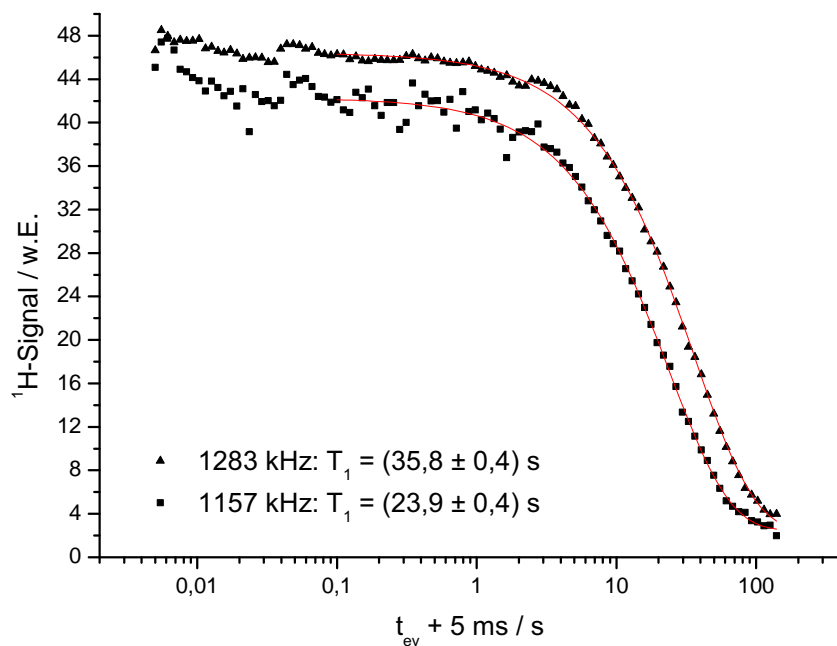


Abbildung 5.23: Verlauf der Magnetisierung bei 1283 kHz und bei der ν_+ -Linie bei 1157 kHz in Paranitrotoluol. Die Verschiebung um 5 ms war technisch bedingt.

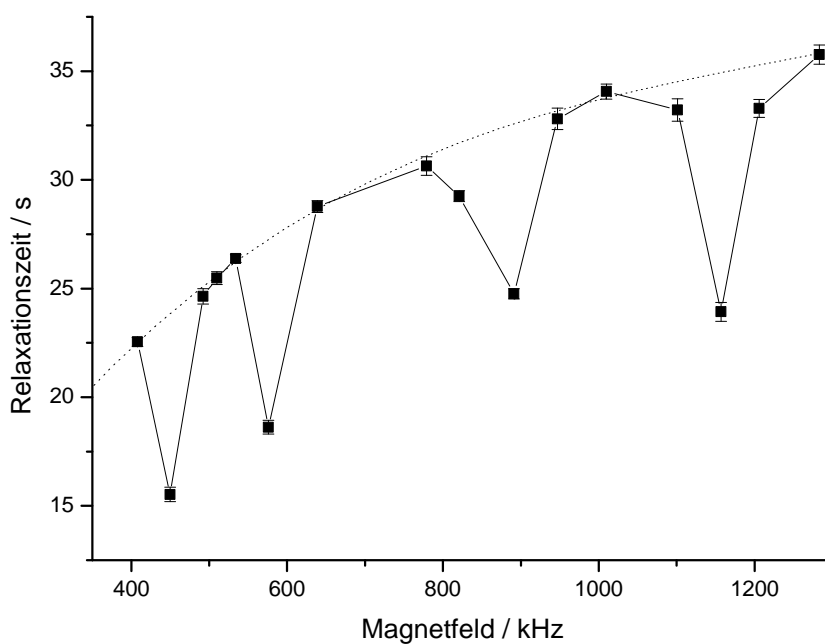


Abbildung 5.24: Relaxationszeiten des Wasserstoffsystems in Paranitrotoluol bei verschiedenen Frequenzen. Die gestrichelte Linie soll den Relaxationsverlauf ohne Anwesenheit des Stickstoffsystems skizzieren.

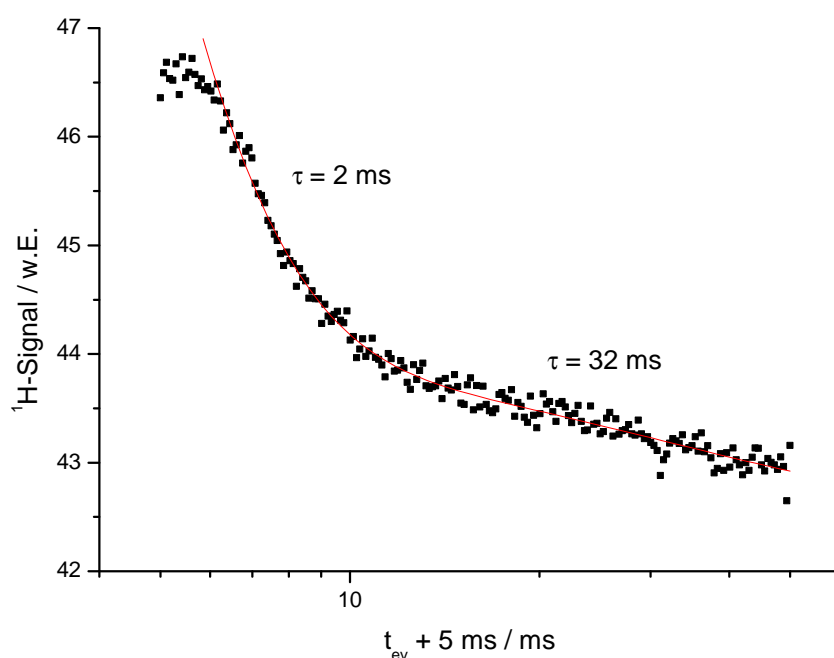


Abbildung 5.25: Magnetisierungsverlauf des Wasserstoffsystems bei der Frequenz der ν_+ -Linie im Paranitrotoluol-System. Die Verschiebung um 5 ms war technisch bedingt.

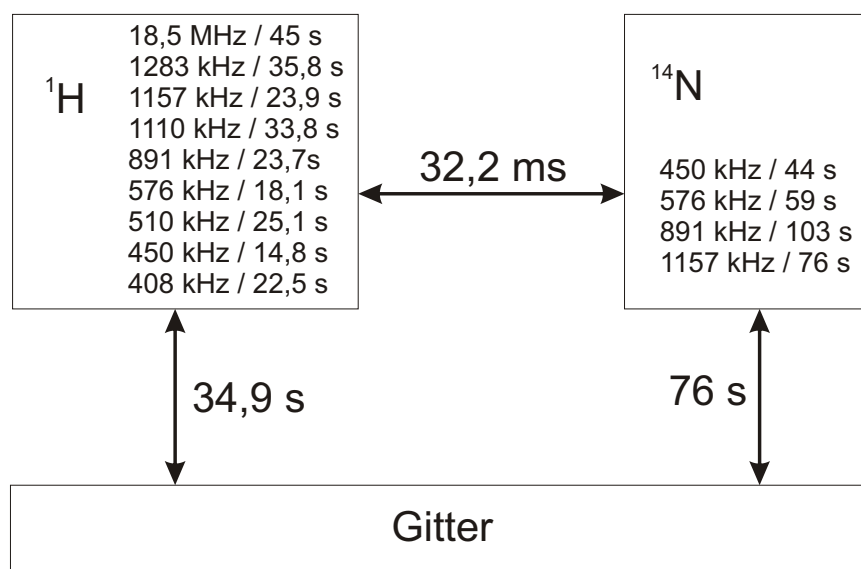


Abbildung 5.26: Charakteristische Zeiten im PNT-System. Die angegebenen Zeiten im ^1H -Kasten sind effektive Relaxationszeiten, zu der beide von dort ausgehenden Relaxationskanäle beitragen. Auf den Pfeilen angegebene Zeiten beziehen sich auf den ν_+ -Übergang bei 1157 kHz.

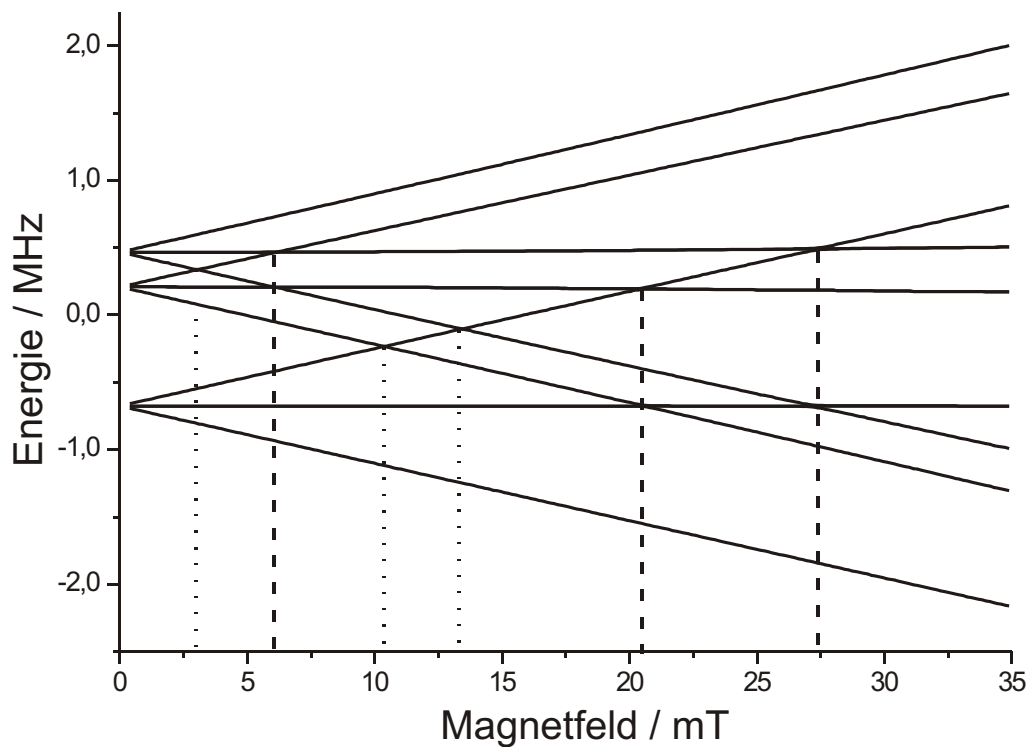


Abbildung 5.27: Energieniveaus im Paranitrotoluol-System. Zu sehen ist die Gesamtenergie eines Systems bestehend aus einem Stickstoff- und zwei Wasserstoffatomen. An den Schnittpunkten der Niveaulinien treten die Einzel- und Doppelquantenübergänge auf.

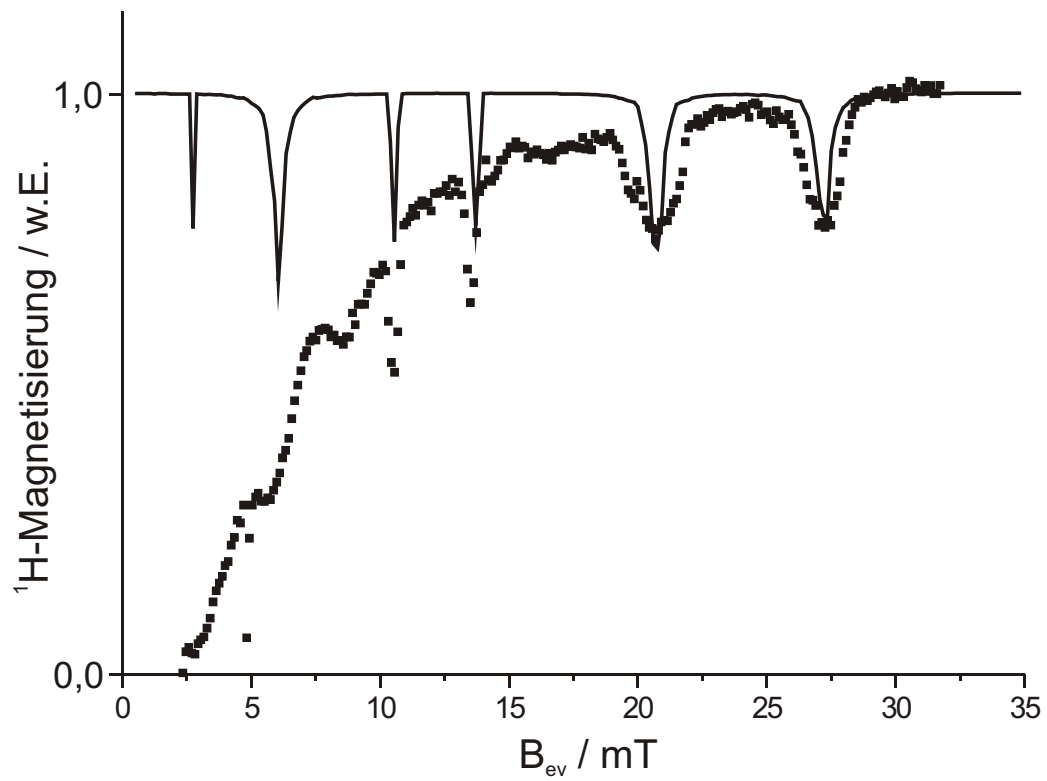


Abbildung 5.28: Experimentelle und berechnete ^1H -Magnetisierung in Paranitrotoluol für eine Evolutionszeit $t_{\text{ev}} = 15 \text{ s}$. Die durchgezogene Linie ist die theoretische Vorhersage.

5.3.4 Trinitrotoluol

Auch die Messungen an Trinitrotoluol sind teilweise schon in [NPA⁺02] veröffentlicht worden. Es wurden die drei in Abschnitt 5.1.2 schon erwähnten TNT-Proben vermessen. Zu erwarten war, dass sich einige Analogien zum Paranitrotoluol zeigen.

Messungen am Stickstoffsystem

Obwohl die NQR-Frequenzen aus der Literatur bekannt sind (siehe z. B. [BSAu00] oder [CN88]), verliefen direkte NQR-Messungen negativ. In [GS97] wird die Vermutung geäußert, dass dies mit der Bewegung der NO₂-Gruppen bei Raumtemperatur zusammen hängt, da die Autoren bei 77 K erfolgreich Messungen durchführen konnten.

So wurde wie beim Paranitrotoluol auf eine Messung am Stickstoffsystem verzichtet und die Daten wieder aus den Messungen am Wasserstoffsystem berechnet.

Messungen am Wasserstoffsystem

Die Relaxationszeit des Wasserstoffsystems bei hohen Feldern ergab $T_{1H}(28,8 \text{ MHz}) = (48,6 \pm 3,6) \text{ s}$. Auf Grund dieser langen Relaxationszeit wurde eine Polarisationszeit von 30 s gewählt.

Zuerst soll auf das hochreine TNT eingegangen werden. Der Magnetisierungsverlauf in Abhängigkeit vom Evolutionsfeld ist in Abbildung 5.29 zu sehen.

Die Einzelquantenübergänge liegen bei $(843 \pm 61) \text{ kHz}$ und $(716 \pm 68) \text{ kHz}$ und die Doppelquantenübergänge bei $(415 \pm 20) \text{ kHz}$ und $(365 \pm 26) \text{ kHz}$. Ansatzweise zu erkennen ist auch die ν_0 -Linie bei ungefähr 130 kHz. Auffällig ist hier der stärkere Einbruch der Linien im Vergleich zum Paranitrotoluol. Während nach einer Zeit von 8 s im Evolutionsfeld der Einbruch in den Dips beim PNT nur 13% bzw. 14% beträgt, liegt er beim TNT bei 57% bzw. 60%. Die Ursache ist im unterschiedlichen Verhältnis von Wasserstoff- zu Stickstoffatomen in den jeweiligen Molekülen zu suchen. Die Analogie mit der Thermodynamik ist hier besonders anschaulich: Ein großes kaltes Bad in Kontakt mit einem kleinen heißen Bad ändert seine Temperatur kaum (Fall PNT). Bei ungefähr gleich großen Bädern ist die Temperaturänderung jedoch größer (Fall TNT). Ebenfalls zu sehen sind die Relaxationsraten an charakteristischen Feldstärken, die wieder dem Kurvenverlauf des ¹H-Signals folgen. Zum Vergleich sind in den Abbildungen 5.30 und 5.31 die anderen beiden TNT-Proben zu sehen, welche sich kaum vom hochreinen TNT unterscheiden.

Die Übergangsfrequenzen verschieben sich um maximal 3 kHz gegenüber dem hochreinen TNT und die Linienbreite der Einzelquantenübergänge steigt auf 90 bzw.

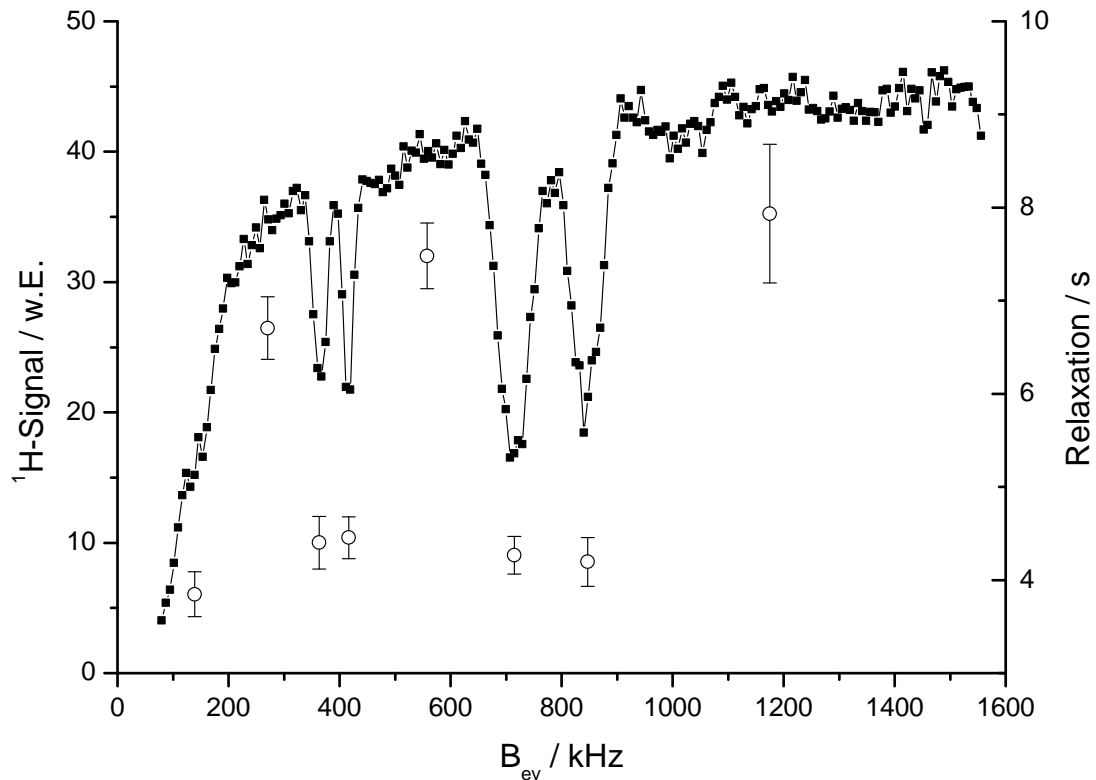


Abbildung 5.29: Verlauf des ^1H -Signals für $t_{ev} = 8\text{ s}$ in hochreinem Trinitrotoluol. Es handelt sich um ein Einzelschussexperiment. Die Kreise stellen die Relaxationszeiten bei den entsprechenden Magnetfeldern B_{ev} dar.

85 kHz. Zusätzlich erscheinen im granulierten TNT zwei schwach ausgeprägte Linien bei 562 kHz und bei 980 kHz. Die Relaxationsraten unterscheiden sich bei den kommerziellen Proben nicht wesentlich. Die hochreine Probe allerdings relaxiert mit Ausnahme bei den Doppelquantenübergängen grundsätzlich langsamer. Vergleichend ist dies in Abbildung 5.32 dargestellt. Ob die genannten Effekte Verunreinigungen durch Alterung oder bei der Herstellung zur Ursache haben, wurde nicht weiter verfolgt.

Mit den Positionen der Einquantenübergänge können wieder die Energieniveaus und die Übergangsfrequenzen berechnet werden. Dargestellt ist das Ergebnis in Abbildung 5.33. Ebenso ergibt diese Rechnung die Quadrupolparameter $q_a = 1033\text{ kHz}$ und $\eta = 0,2$.

Da diese Arbeit die Grundlagen zur Detektion real existierender Minen legen soll, werden nun die indirekten Relaxationszeiten aus den Daten des granulierten TNTs abgeleitet. Aus dem angenommenen Verlauf der ^1H -Relaxationszeit ergeben sich die indirekten Relaxationszeiten, dargestellt in Abbildung 5.34.

Aus dem Verhalten der ^1H -Magnetisierung für ein Evolutionsfeld von 847 kHz bei

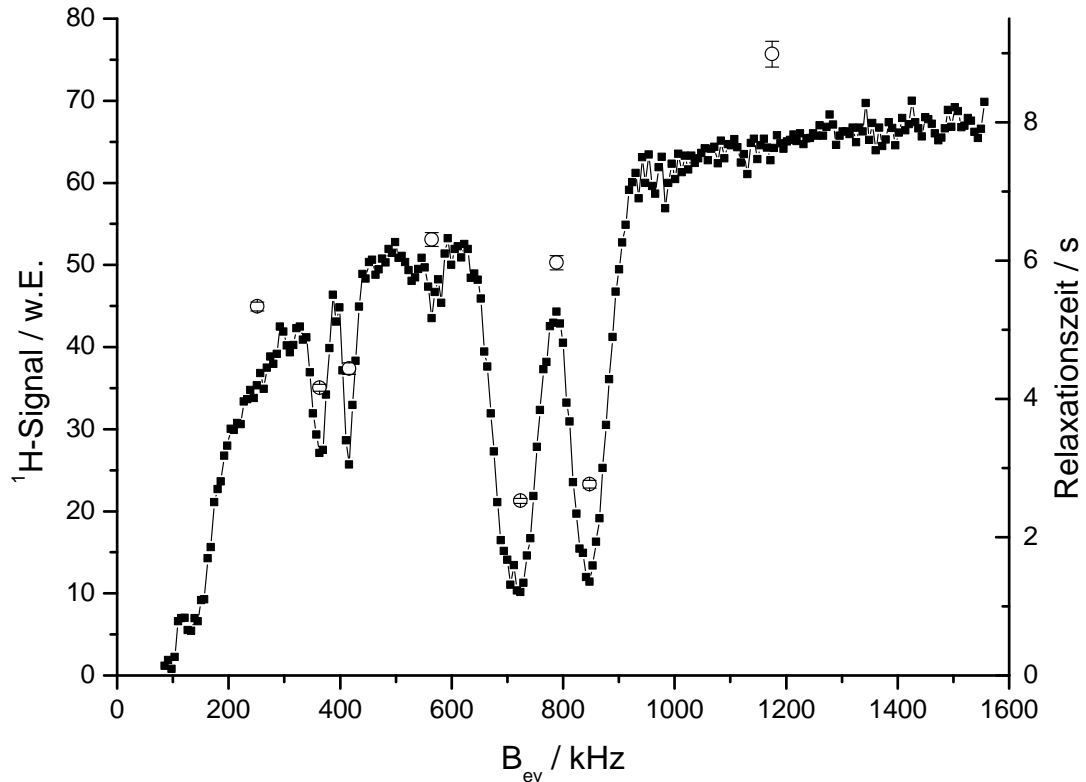


Abbildung 5.30: Verlauf des ^1H -Signals für $t_{ev} = 8\text{ s}$ in gegossenem Trinitrotoluol. Es handelt sich um ein Einzelschussexperiment. Die Kreise stellen die Relaxationszeiten bei den entsprechenden Magnetfeldern B_{ev} dar.

kurzen Zeiten läßt sich die charakteristische Zeit für den Transfer von Magnetisierung zwischen den beiden Systemen zu $(11,3 \pm 0,3)\text{ ms}$ bestimmen. Damit kann das TNT-System durch Abbildung 5.35 beschrieben werden.

Weitere Simulationen mit Dr. Danuta Kruk mit einem System aus drei Spins (H–N–H) ergab die Parameter $q = 1,04\text{ MHz}$ und $\eta = 0,21$. Mit einem System aus fünf Spins (H–N–H–N–H) ändern sich diese Werte zu $q_a = 1,037\text{ MHz}$ und $\eta = 0,21$. Die beiden Simulationen sind in den Abbildungen 5.36 und 5.37 zu sehen. Die Einbrüche sind im zweiten Fall stärker, da sich das Verhältnis von Wasserstoff- zu Stickstoffatomen geändert hat. Zusätzlich ist in Abbildung 5.37 die Superposition von sechs Stickstoffatomen mit unterschiedlichen Quadrupolparametern aus [BSAu00] gezeigt. Die kristallographischen Werte stammen aus [MG1b]. Der Abstand der Stickstoff- und Wasserstoffatome beträgt $2,5\text{ \AA}$ und der Winkel, den der Stickstoff mit seinen beiden benachbarten Wasserstoffatomen bildet, liegt zwischen $117,5^\circ$ und $125,5^\circ$.

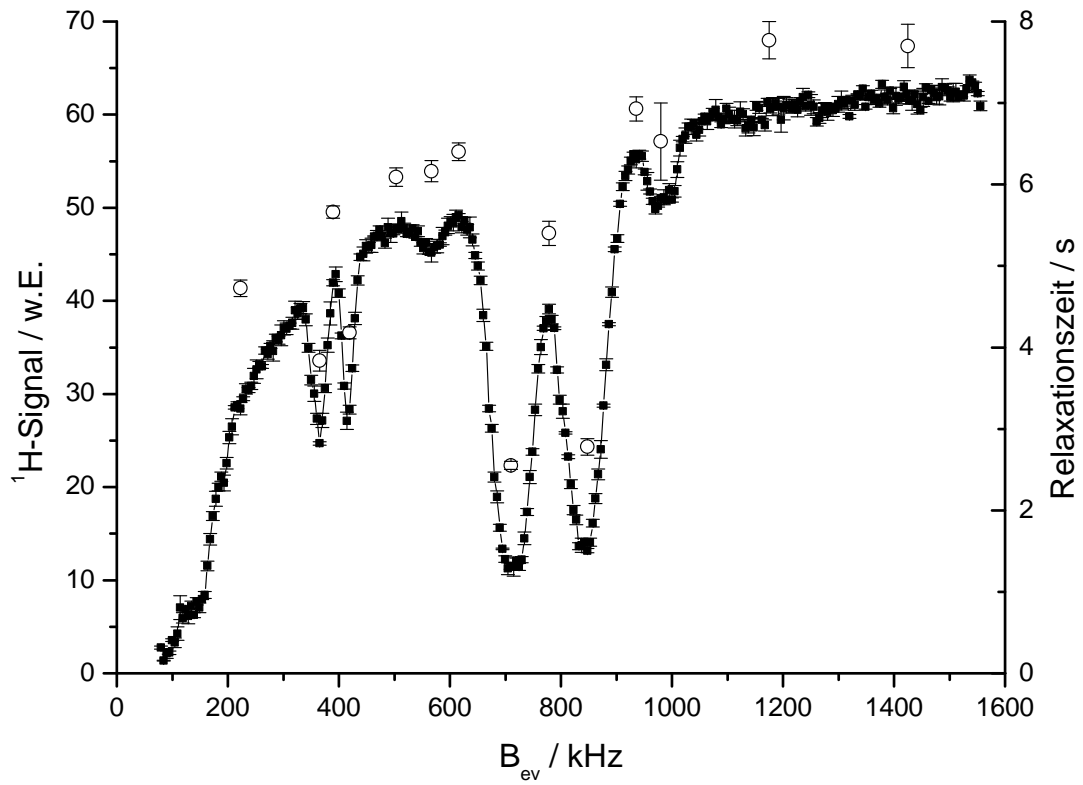


Abbildung 5.31: Verlauf des ^1H -Signals für $t_{ev} = 8\text{ s}$ in granuliertem Trinitrotoluol. Hier wurde dreimal akkumuliert. Die Kreise stellen die Relaxationszeiten bei den entsprechenden Magnetfeldern B_{ev} dar.

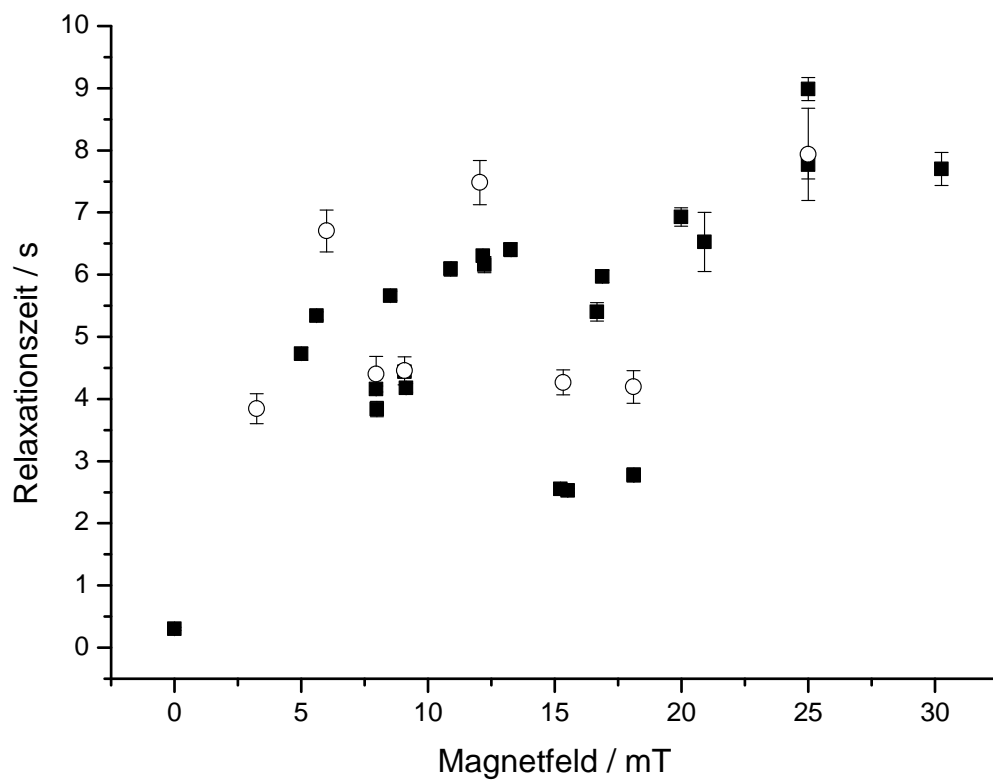


Abbildung 5.32: Vergleich der Relaxationszeiten des Wasserstoffs in granuliertem, gegossenem und hochreinem Trinitrotoluol. Letzteres wird durch Kreise symbolisiert. Das granuliert und das gegossene Trinitrotoluol werden auf Grund der fast nicht vorhandenen Unterschiede mit einem Symbol repräsentiert.

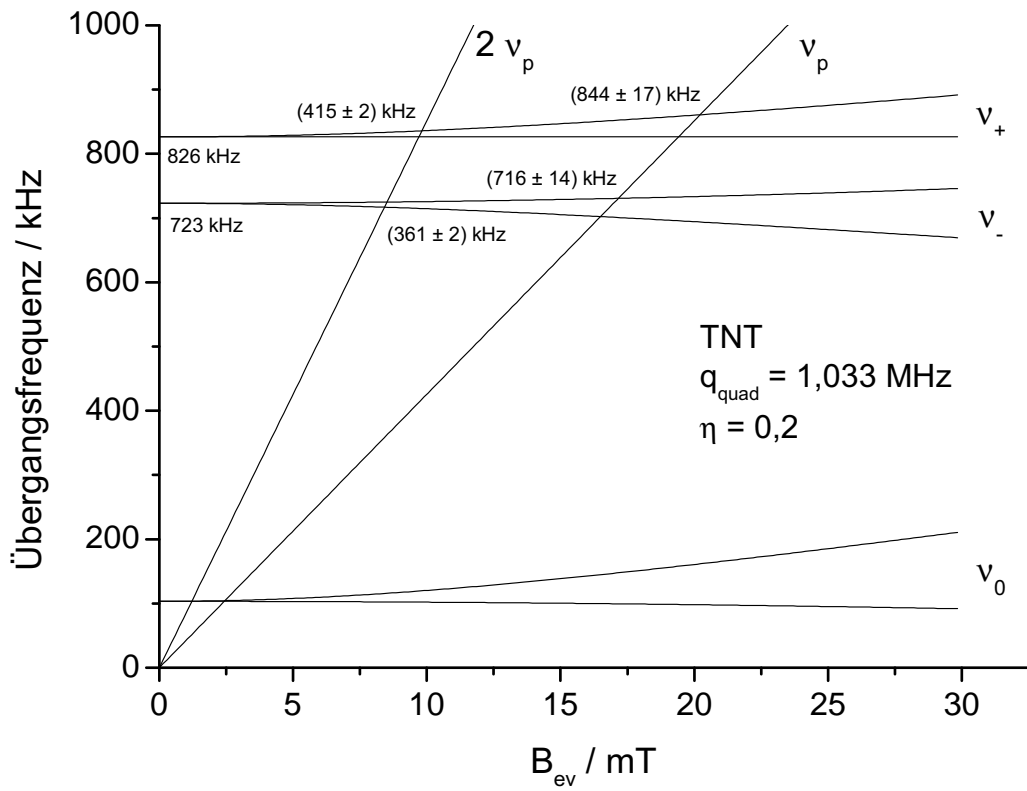


Abbildung 5.33: Energieniveaus im Trinitrotoluol-System. Zu sehen ist die Gesamtenergie eines Systems bestehend aus einem Stickstoff- und zwei Wasserstoffatomen. An den Schnittpunkten der Niveaulinien treten die Einzel- und Doppelquantenübergänge auf.

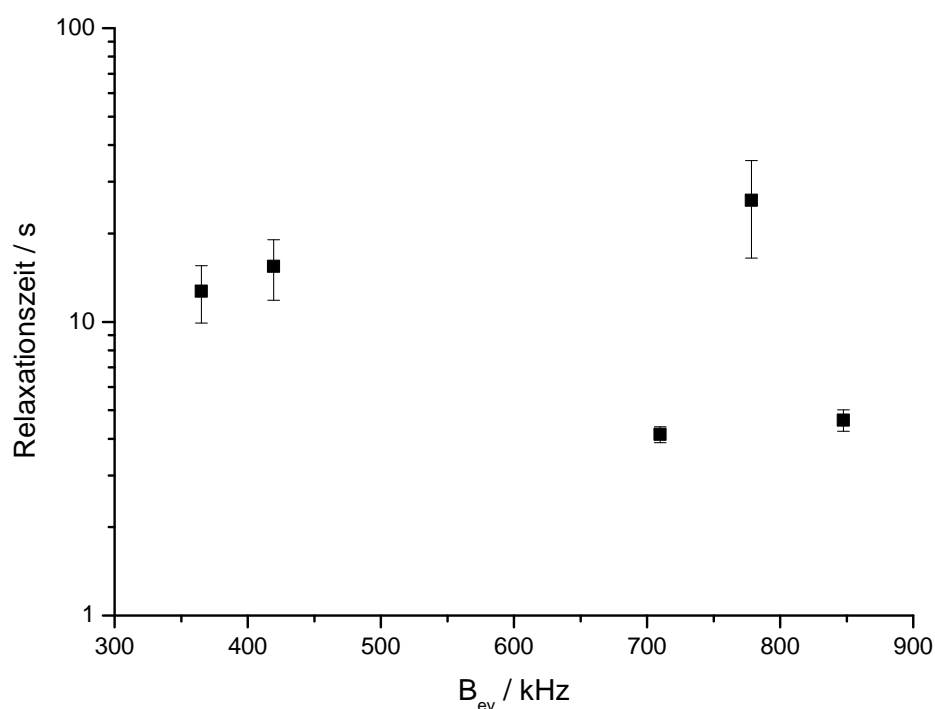


Abbildung 5.34: Indirekte Relaxationszeiten des Wasserstoffsystems in Trinitrotoluol bei verschiedenen Frequenzen.

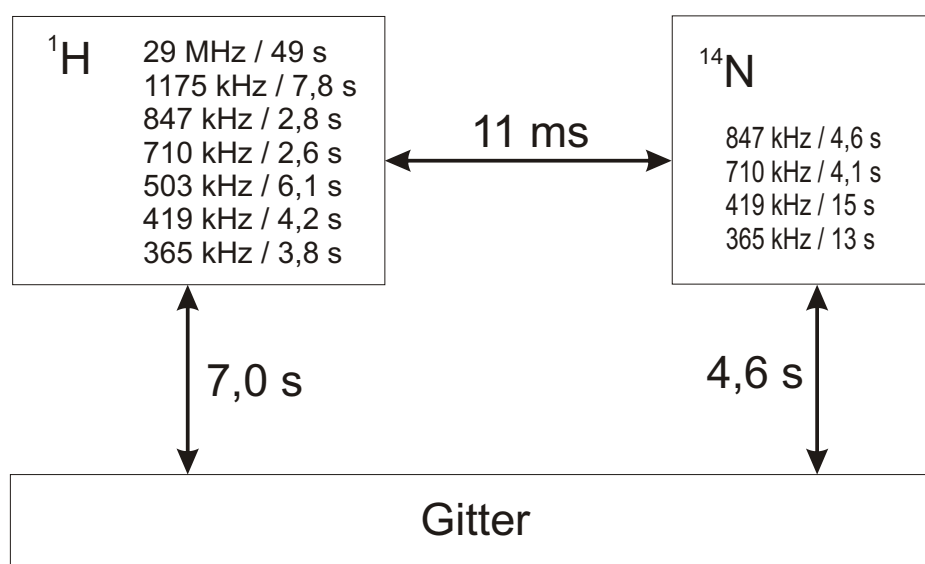


Abbildung 5.35: Charakteristische Zeiten im TNT-System. Die angegebenen Zeiten im ^1H -Kasten sind effektive Relaxationszeiten, zu der beide von dort ausgehenden Relaxationskanäle beitragen. Auf den Pfeilen angegebene Zeiten beziehen sich auf den ν_+ -Übergang bei 847 kHz.

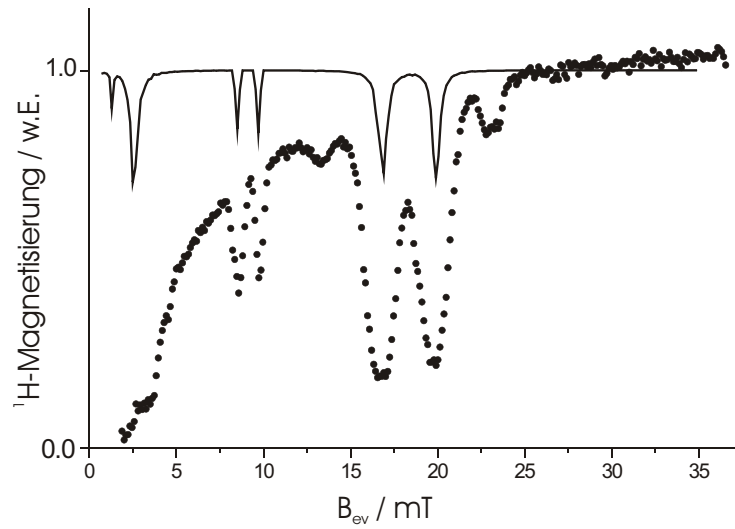


Abbildung 5.36: Experimentelle und berechnete ^1H -Magnetisierung in Trinitrotoluol für ein 3-Spinsystem ($t_{\text{ev}} = 8 \text{ s}$). Die durchgezogene Kurve ist die theoretische Vorhersage.

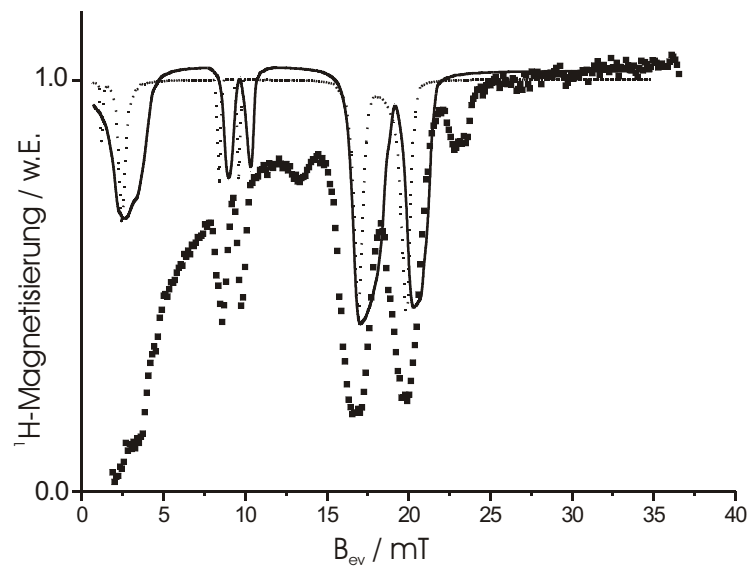


Abbildung 5.37: Experimentelle und berechnete ^1H -Magnetisierung in Trinitrotoluol für ein 5-Spinsystem ($t_{\text{ev}} = 8 \text{ s}$). Die gepunktete Kurve ist die theoretische Vorhersage. Die durchgezogene Kurve ist eine Superposition von sechs Spins mit unterschiedlichen Feldgradienten.

„Ich bin überzeugt, dass weltweit ein Bedarf nach nicht mehr als 5 Computern besteht.“

Thomas J. Watson
Präsident von IBM, 1943

6

Simulationen

Die verwendeten Simulationsprogramme und ihr physikalischer Hintergrund sollen nun kurz vorgestellt werden. Zuerst wird das Programm zur Bestimmung der Quadrupolparameter aus den Positionen der Einzelquantenübergänge erläutert und danach der Hintergrund zum Simulationsprogramm für den Polarisationstransfer.

Betrachtet werden bei diesen Simulationen nur wenige Spins. Es findet also keine Wechselwirkung mit dem Gitter, d. h. der Umgebung, und damit auch keine Relaxation statt. Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen werden ebenfalls außer Acht gelassen.

6.1 Bestimmung der Quadrupolparameter

Bei bekannten Positionen der Einzelquantenübergänge ν_+ und ν_- im Magnetfeld können die Quadrupolkopplungskonstante q_a und der Asymmetrieparameter η bestimmt werden. Dazu wird an das Programm die Positionen der Übergänge übergeben. Wegen des bekannten gyromagnetischen Verhältnisses ist das Magnetfeld dann auch bekannt. Gewünschte Startwerte für die Quadrupolparameter komplettieren den Beginn der Suche.

Da in einer Pulverprobe alle Orientierungen vorkommen, wird über die sphärischen Winkel θ und ϕ iteriert. Mit den jeweils aktuellen Quadrupolparametern wird ein Hamiltonoperator bestehend aus einem Zeeman- und einem Quadrupolteil aufgebaut und mit Hilfe von LAPACK-Routinen diagonalisiert [Lap00]. Die Differenzen

der Eigenwerte ergeben die Übergangsfrequenzen, welche mit den Einquantenübergängen zusammenfallen sollen.

Falls die Frequenzen nicht hinreichend genau übereinstimmen, werden die aktuellen Parameter variiert und mit diesen die Suche fortgesetzt. Eine Funktion wurde so ausgewählt, dass ihr Minimum dann erreicht ist, wenn die Frequenzen möglichst gut übereinstimmen. Für das Minimieren dieser Funktion wurde auf Routinen aus [PTV93] zurückgegriffen.

Die magnetfeldabhängige Bestimmung der Linienaufspaltung bei gegebenen Quadrupolparametern funktioniert ähnlich. Neben den Winkeln wird zusätzlich das Magnetfeld schrittweise durchgeföhren. Für jedes Magnetfeld werden wie oben beschrieben die Übergangsfrequenzen ausgerechnet und in eine Datei geschrieben. Ergänzt um die Ein- und Doppelquantenübergänge ist das Ergebnis in den Abbildungen 5.6, 5.15 und 5.33 zu sehen.

6.2 Polarisationstransfer

Nun soll kurz die Vorgehensweise zu den Polarisationstransfer-Berechnungen in Zusammenarbeit mit Dr. Danuta Kruk vorgestellt werden. Details finden sich in [KAF⁺05].

Die Dynamik eines Ensemble von Kernspins unter einem Hamiltonoperator kann mit der Liouville-von Neumann-Gleichung (3.58) beschrieben werden. Im Gesamthamiltonoperator müssen alle Zeeman-, Quadrupol- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Diese Wechselwirkungen werden meist in ihrem Hauptachsensystem beschrieben, in dem sie sich besonders einfach darstellen lassen.

Um nun das gewünschte Spinsystem zusammen zu generieren, werden die Hamiltonoperatoren mit irreduziblen Tensoren geschrieben. Dies vereinfacht Drehungen in andere Koordinatensysteme. Durch die Drehung mit sog. Wigner-Matrizen kann dann in die Bezugssysteme Molekülsystem und weiter in das Laborsystem gedreht werden. Es ändern sich durch diese Operationen nur die Vorfaktoren, mit denen die irreduziblen Tensoren in den jeweiligen Hamiltonoperator eingehen.

Gemäß (3.57) wird dann der Verlauf der Observable I_z und damit der Verlauf der ^1H -Magnetisierung berechnet. Die Polarisierung im starken Magnetfeld am Anfang eines Experiments gibt den Dichteoperator zum Zeitpunkt $t = 0$ vor. Für ein System aus zwei Wasserstoffatomen und einem Stickstoffatom ergeben sich dann Rechnungen mit 12x12-Matrizen. Mit noch größeren Matrizen zu rechnen kann sehr zeitaufwändig werden.

Um noch die Energieniveaus des Systems zu bestimmen, muss der Gesamthamiltonoperator im Laborsystem diagonalisiert werden. Die Übergangsfrequenzen ergeben sich aus den Differenzen der Energien.

„Ich bin überzeugt, daß die Menschen von den Ergebnissen ihrer Leistungsfähigkeit überfordert werden.“

Günter Grass

7

Zusammenfassung und Ausblick

Der Ausgangspunkt dieser Arbeit war es, die Möglichkeiten der Kernquadrupolresonanz zur Detektion von Personenabwehrminen zu testen.

Speziell TNT, der wichtigste Sprengstoff in Landminen, ist mit reiner NQR nicht zu detektieren. Als alternatives Verfahren wurde daher Doppelresonanz untersucht. Hier wird Polarisation vom Wasserstoff- auf das Stickstoffsystem übertragen. Die Arbeit ergab, dass das Signal vom Stickstoff, indirekt über den Verlust von Polarisation des Wasserstoffsystems gemessen, stark erhöht wurde und mit einem großen Signal/Rausch-Verhältnis gemessen werden kann.

Darüber hinaus wurde eine Verstärkung des Stickstoffsignals versucht. Hier war es notwendig, sich von höheren Frequenzen den kleinen Frequenzen im TNT anzunähern. Daher wurden noch Hexamethylentetramin, Harnstoff und Paranitrotoluol untersucht.

In allen Substanzen wurden die Relaxationszeiten des Stickstoff- und des Wasserstoffsystems so weit wie möglich untersucht, um ein vollständiges Schema zu erhalten.

Zum tieferen Verständnis wurde das intrinsische Gleichgewicht mit Hilfe des Liouville-Formalismus beschrieben.

Die Resultate lassen es als technisch möglich erscheinen, ein Oberflächensystem zu realisieren. Ob dies mit Blick auf die Kosten auch wirtschaftlich sein wird, gilt zu prüfen.

Glossar

A

AHD (Anti-handling Device) Anti handling device. Da eine Personenabwehrmine laut dem Ottawa-Vertrag (siehe Abschnitt 2.2 auf Seite 4) nicht mehr verwendet werden darf, stattdessen einige Hersteller eine Panzerabwehrmine mit einem AHD aus, um das Entfernen oder Entschärfen zu verhindern. Ob beabsichtigt oder nicht, AHD verleihen einer Panzerabwehrmine Eigenschaften einer Personenabwehrmine.

APM (Personenabwehrmine) APMs (*anti personell mines*) sind gegen Personen gerichtet und werden auch dazu verwendet, eine Panzerabwehrmine zu schützen.

ATM (Panzerabwehrmine) ATMs (*anti tank mines*) sind nur gegen Panzer und anderen Fahrzeuge gerichtet und sollen von ihrer Bedeutung her auch nur von diesen ausgelöst werden.

D

DNT (Dinitrotoluol) DNT ist ein Nebenprodukt bei der Herstellung von TNT im 3-Stufen-Verfahren und ebenso ein Abbauprodukt bei seiner Zersetzung. Seine chemische Summenformel ist $C_7H_6N_2O_4$. Dieser Stoff ist auch explosiv und neben anderen für die intensive Gelbfärbung von TNT-Sprengstoffen bei langer Lagerung verantwortlich.

F

FID (freier Induktionsabfall) Ein FID (*free induction decay*) entsteht, wenn auf eine Probe im Gleichgewicht ein 90° -Puls eingestrahlt wird (siehe hierzu 4.2). Die nun in der x - y -Ebene präzedierende Magnetisierung induziert eine Spannung in einer Spule, welche mit T_2 abnimmt.

G

GPR (Bodeneindringradar) Ein GPR (*ground-penetrating radar*) sendet elektromagnetische Pulse im Gigahertzbereich aus und misst das rückgestreute Signal um Objekte zu detektieren. Näheres ist Abschnitt 2.6.2 auf Seite 14 zu entnehmen.

H

HMX (Homocyclonite) HMX, auch Oktogen genannt, entsteht u. a. als Nebenprodukt bei der Herstellung von Hexogen (siehe RDX) und seine farblosen Kristalle sind temperaturabhängig in vier verschiedenen Kristallstrukturen zu finden. Oktogen besitzt eine größere Sprengkraft als Hexogen und seine chemische Summenformel lautet $C_4H_8N_8O_8$.

I

ICBL (internationale Kampagne zur Ächtung von Landminen) Die ICBL (*international campaign to ban landmines*) ist ein Zusammenschluss verschiedener NGOs mit dem Ziel, eine Übersicht des weltweiten Landminenproblems zu geben. Mitglieder sind u. a. ‚Human Rights Watch‘ und ‚Handicap International‘.

N

NGO (regierungsunabhängige Organisation) NGOs (*non-governmental organisations*) sind zivile und unabhängige Organisationen, die sich Aufgaben wie z. B. die Überwachung der Minenräumung und/oder der Hilfe der betroffenen Bevölkerung zum Ziel gesetzt haben.

NMR (Kernspinresonanz) Die NMR (*nuclear magnetic resonance*) ist ein Verfahren, bei dem sich eine Probe in einem äußeren Magnetfeld befindet und mit Radiofrequenzpulsen bestrahlt wird. Die Antwort der Probe kann z. B. Aufschlüsse über intramolekulare Magnetfelder oder Diffusion von Teilchen geben. Eine detailliertere Beschreibung ist in Abschnitt 3.1 zu finden.

NQR (Kernquadrupolresonanz) Im Gegensatz zur NMR benötigt man bei der (reinen) elektrischen NQR (*nuclear quadrupole resonance*) kein äußeres Magnetfeld. Auch hier werden die Proben mit Radiofrequenzpulsen angeregt. Die NQR ist nur bei Atomkernen mit einem Spin $I \geq 1$ möglich. Näheres ist in Abschnitt 3.3.4 beschrieben.

P

PNT (Paranitrotoluol) Paranitrotoluol ist eine der drei Formen des Mononitrotoluols ($C_7H_7NO_2$). Ortho- und Paranitrotoluol stellen ein Vor- bzw. Zwischenprodukt bei der Herstellung von Trinitrotoluol dar. Weitere Einzelheiten sind dem Abschnitt 5.1.1 zu entnehmen.

R

RDX (Research Department Explosive) In Minen oft verwendeter Sprengstoff mit der chemischen Summenformel $C_3H_6N_6O_6$. Der Sprengstoff besteht aus farblosen Kristallen und gehört wegen seiner hohen Dichte und hohen Detonationsgeschwindigkeit zu den hochbrisanten Sprengstoffen, ist aber relativ unempfindlich und chemisch stabil. Verwandt wird er oft zusammen mit TNT. Sein chemischer Name lautet Cyclotrimethylen-trinitramin. Gebräuchliche Namen sind Hexogen und Zyklonit. Hergestellt wird Hexogen durch Nitrierung von Hexamethylentetramin und besitzt eine ungefähr 50% stärkere Sprengkraft als TNT. Es ist Hauptbestandteil des Plastiksprengstoffs C4.

T

Tetryl (Pyronit) Tetryl ist wirksamer als Trinitrotoluol, leichter anzuregen und schwieriger herzustellen. Aus diesem Grund wird es seltener als Sprengstoff verwendet. Der chemische Name lautet Trinitrophenylmethylnitramin ($C_7H_5N_5O_8$). Eine weitere Abkürzung lautet CE.

TNT (Trinitrotoluol) In Minen sehr häufig verwendeter Sprengstoff mit der chemischen Summenformel $C_7H_5N_3O_6$. Der chemische Name lautet Trinitromethylbenzol. Gebräuchliche Namen sind Tritol und Trotyl. Detailliertere Informationen zu TNT sind im Abschnitt 5.1.2 zu finden.

U

UN (Vereinte Nationen) Die UN (*united nations*) sind eine internationale Staatenorganisation zur Sicherung des Weltfriedens und Förderung der internationalen Sicherheit und Zusammenarbeit [Mic99]. Als zentrale Anlaufstelle für die weltweiten Minenbekämpfungsaktivitäten wurde 1997 UNMAS (*united nations mine action service*) gegründet.

Urea (Harnstoff) Harnstoff ist Endprodukt des Stoffwechsel. Industriell hergestellter Harnstoff wird auch zum Düngen und zum Abbau von Stickoxiden verwendet. Die weißen Kristalle sind in Wasser gut löslich. Weitere Details stehen im Abschnitt 5.1.3.

Urotropin (Hexamethylenetetramin) Urotropin ist Ausgangsstoff für die Herstellung von RDX. Die Symmetrie seiner Adamantanstruktur bewirkt ein Verschwinden des Asymmetrieparameters η . Näheres zu diesem Stoff ist in Abschnitt 5.1.4 zu finden.

UXO (ungeräumte Munitionsreste) UXO (*unexploded ordnance*) kann es sich noch um explosionsfähige Munition handeln, die ebenso wie Minen die Sicherheit der Menschen in den betroffenen Gebieten gefährdet und beseitigt werden muss.

Literaturverzeichnis

- [ABB⁺01] Kap. 6 In: ANTONINI, Y. ; BOBIN, L. ; BORNE, L. ; BASTIDE, M. ;
CHANTERET, P. Y. ; CHRISTNACHER, F. ; DE MEZZO, S. ; FLECK,
V. ; GAUTIER, B. ; LACROIX, F. ; LUTZ, Y. ; MAGNAN, P. ; MAT-
WYSCHUK, A. ; MERLAT, L. ; NAZ, P. ; PARMENTIER, G. ; PIERSON,
J. ; RONDOT, F. ; VASSOUT, P. ; WEY, P.:
Räumung von Landminen: ISL-Projekt DeMiNe, Zeitraum 1997-2000.
Postfach 1260, 79574 Weil am Rhein : ISL (Deutsch-französisches For-
schungsinstitut Saint-Louis), Juni 2001, S. 67–24. –
<http://www.isl.tm.fr/>
- [AHR99] ANDO, Shinji ; HARRIS, Robin K. ; REINSBERG, Stefan A.:
Analysis of Cross-Polarization Dynamics between Two Adundant
Nuclei, ^{19}F and ^1H , Based on Spin Thermodynamik Theory.
In: *Journal of magnetic resonance*
141 (1999), S. 91–103
- [Alt01] ALTMANN, Jürgen:
Neue Technologien für die Minensuche.
In: *Physik in unserer Zeit*
(2001), Januar, Nr. 1, S. 26–32
- [AT64] ALEXANDER, S. ; TZALMONA, A.:
Measurement of molecular rotation by N^{14} nuclear quadrupole reso-
nance relaxation times.
In: *Physical Review Letters*
13 (1964), November, Nr. 18, S. 546–547
- [AT65] ALEXANDER, S. ; TZALMONA, A.:
Relaxation by Slow Motional Processes. Effect of Molecular Rotations
in Pure Quadrupole Resonance.
In: *Physical Review*
138 (1965), Mai, Nr. 3A, S. 845–855
- [Bae03] BAERTLEIN, Brian:

- Infrared/Hyperspectral Methods.
In: *Alternatives for landmine detection*.
RAND Corporation, 2003. –
<http://www.rand.org/>, Kapitel C, S. 93–110
- [BAS04] BLINC, R. ; APIH, T. ; SELIGER, J.:
Nuclear Quadrupole Double Resonance Techniques for the Detection of
Explosives and Drugs.
In: *Applied Magnetic Resonance*
25 (2004), Nr. 3-4, S. 523–534
- [BB00] BERG, Andreas ; BUSCH, Jörg:
Neue Technologien für die Minensuche.
In: *Wehrtechnischer Report – Landminen und deren Beseitigung*
(2000), Juni, Nr. 3, S. 8–11
- [BGH⁺04] BARRAS, J. ; GASKELL, M. J. ; HUNT, N. ; JENKINSON, R. I. ; MANN,
K. R. ; PEDDER, D. A. G. ; SHILSTONE, G. N. ; SMITH, J. A. S.:
Detection of Ammonium Nitrate inside Vehicles by Nuclear Quadrupole
Resonance.
In: *Applied Magnetic Resonance*
25 (2004), Nr. 3-4, S. 411–437
- [BGM91] BUESS, M. L. ; GARROWAY, A. N. ; MILLER, J. B.:
NQR detection using a meanderline surface coil.
In: *Journal of magnetic resonance*
92 (1991), S. 348–362
- [BGM93] BUESS, Michael L. ; GARROWAY, Allen N. ; MILLER, Joel B.
Detection of explosives by nuclear quadrupole resonance.
US–Patent Nr. 5206592.
April 1993
- [BGY94] BUESS, Michael L. ; GARROWAY, Allen N. ; YESINOWSKI, James P.
*Removing the effects of acoustic ringing and reducing the temperature
effects in the detection of explosives by NQR*.
US–Patent Nr. 5365171.
November 1994
- [BHS03] BROMENSHENK, Jerry J. ; HENDERSON, Colin B. ; SMITH, Garon C.:
Biological Systems.
In: *Alternatives for landmine detection*.
RAND Corporation, 2003. –
<http://www.rand.org/>, Kapitel S, S. 273–283

- [Bli78] BLINC, R.:
Double Resonance.
In: *5th AMPERE Summer School*.
Rhodos, September 1978, S. 1–60

- [Blo46] BLOCH, F.:
Nuclear Induction.
In: *Physical Review*
70 (1946), Oktober, Nr. 7+8, S. 460–474

- [BM02] BRYDEN, Alan ; MCASLAN, Alastair:
Mine Action Equipment: Study of Global Operational Needs.
7bis, avenue de la Paix, P. O. Box 1300, CH–1211 Geneva 1, Switzerland : Geneva International Centre for Humanitarian Demining (GICHD), Juni 2002. –
<http://www.gichd.ch/>. –
ISBN 2–88487–004–0

- [BOG98] BELMONTE, S. B. ; OLIVEIRA, I. S. ; GUIMARÃES, A. P.:
Graphical programming for pulse automated NMR experiments.
In: *Measurement Science and Technology*
9 (1998), S. 1951–1955

- [BP71] BARVE, J.V. ; PANT, L. M.:
The Structure of p-Nitrotoluene.
In: *Acta Crystallographica B*
27 (1971), S. 1158–1162

- [BPP48] BLOEMBERGEN, N. ; PURCELL, E. M. ; POUND, R. V.:
Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption.
In: *Physical Review*
73 (1948), April, Nr. 17, S. 679–712

- [Brü00] BRÜDGAM, Achim:
Minensuchhunde und Maschinen in Afghanistan.
In: *Wehrtechnischer Report – Landminen und deren Beseitigung*
(2000), Juni, Nr. 3, S. 56–68

- [Bru99] Bruker:
Bruker Almanac.
1999

- [BS40] BLOCH, F. ; SIEGERT, A.:
Magnetic Resonance for Nonrotating Fields.

- In: *Physical Review*
57 (1940), März, S. 522–527
- [BSAu00] BLINC, R. ; SELIGER, J. ; ARČON, D. ; ŽAGAR, V.:
H-¹⁴N Double Resonance of TNT from a Land Mine.
In: *Physica Status Solidi a*
180 (2000), S. 541–545
- [Bun] BUNDESMINISTERIUM DER JUSTIZ.
Gesetz über explosionsgefährliche Stoffe (Sprengstoffgesetz).
http://bundesrecht.juris.de/bundesrecht/sprengv_1/inhalt.html
- [Bun01] BUNTKOWSKY, Gerd:
Mathematische Grundlagen der NMR-Spektroskopie.
<http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~bunt/kurse.htm>.
2001. –
Skript zur Vorlesung
- [Car03] CARIN, Lawrence:
Ground-Penetrating Radar.
In: *Alternatives for landmine detection.*
RAND Corporation, 2003. –
<http://www.rand.org/>, Kapitel E, S. 127–132
- [CBR⁺] CHRISTOPHE, Cox ; BART, Weetjens ; ROBERT, Machangu ; MIC, Billet
; VERHAGEN, Ron.
Rats for demining: an overview of the APOPO program.
<http://www.apopo.org/>
- [CDE82] CARPER, W. R. ; DAVIS, Larry P. ; EXTINE, Michael W.:
Molecular Structure of 2,4,6-Trinitrotoluene.
In: *Journal of Physical Chemistry*
86 (1982), Nr. 4, S. 459–462
- [Chu03] CHURCH, Phillip:
Electrical Impedance Tomography.
In: *Alternatives for landmine detection.*
RAND Corporation, 2003. –
<http://www.rand.org/>, Kapitel I, S. 161–168
- [CN88] CHIHARA, Hideaki ; NAKAMURA, Nabuo ; HELLWEGE, K.-H. (Hrsg.) ;
HELLWEGE, A. M. (Hrsg.):

- Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology.* Bd. 31a: *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy Data.*
 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1988. –
 ISBN 3-540-55146-8
- [CR57] COHEN, M. H. ; REIF, F.:
 Quadrupole Effects in Nuclear Magnetic Resonance Studies of Solids.
 In: SEITZ, Frederick (Hrsg.) ; TURNBALL, David (Hrsg.): *Solid State Physics* Bd. 5.
 Academic Press, Inc., New York, Oktober 1957, S. 321–438
- [CTM59] CHIBA, Takehiko ; TOYAMA, Masahura ; MORINO, Yonezo:
 Nuclear Quadrupole Resonance Spectra of ^{14}N in Urea Crystal.
 In: *Journal of the Physical Society of Japan*
 14 (1959), S. 379–380
- [Dar3a] DARÉE, K.:
 Minendetektion durch Kernspinresonanz. Modell und erste Ergebnisse
 / ISL (Deutsch-französisches Forschungsinstitut Saint-Louis).
 Postfach 1260, 79574 Weil am Rhein, Februar 2003.
 – Forschungsbericht.
<http://www.isl.tm.fr/>
- [Dar3b] DARÉE, K.:
 Quadrupol-Kernspinresonanz: Lösung der Bewegungsgleichungen für
 den Kernspin $I = 1$
 / ISL (Deutsch-französisches Forschungsinstitut Saint-Louis).
 Postfach 1260, 79574 Weil am Rhein, März 2003.
 – Forschungsbericht.
<http://www.isl.tm.fr/>
- [Das03] DAS, Yoga:
 Electromagnetic Induction.
 In: *Alternatives for landmine detection.*
 RAND Corporation, 2003. –
<http://www.rand.org/>, Kapitel A, S. 75–84
- [Don03] DONSKOY, Dimitri M.:
 Acoustic/Seismic Methods.
 In: *Alternatives for landmine detection.*
 RAND Corporation, 2003. –
<http://www.rand.org/>, Kapitel H, S. 155–159

- [DR23] DICKINSON, Roscoe G. ; RAYMOND, Albert L.:
The Crystal Structure of Hexamethylene-Tetramine.
In: *Journal of the American Chemical Society*
45 (1923), Nr. 1, S. 22–29
- [DWP70] DUCKWORTH, J. A. K. ; WILLIS, B. T. M. ; PAWLEY, G. S.:
Neutron diffraction study of the atomic and molecular motion in hexa-
methylenetetramine.
In: *Acta Crystallographica A*
26 (1970), S. 263–271
- [Edm77] EDMONDS, D. T.:
Nuclear Quadrupole Double Resonance.
In: *Physical Review*
29 (1977), Nr. 4, S. 233–290
- [Erb00] ERBE, Manfred:
Miräumpanzer Keiler.
In: *Wehrtechnischer Report – Landminen und deren Beseitigung*
(2000), Juni, Nr. 3, S. 24–25
- [FR81] FUKUSHIMA, Eiichi ; ROEDER, Stephen B. W.:
Experimental Pulse NMR – A Nuts and Bolts Approach.
Addison–Wesley Publishing Company, Inc., 1981. –
ISBN 0–201–10403–2
- [FV98] FLIERMANS, Carl B. ; LOPEZ-DE VICTORIA, GERALDYNE:
Microbial mine detection system (MMDS).
In: DUBEY, Abinash C. (Hrsg.) ; HARVEY, James F. (Hrsg.) ; BROACH,
J. T. (Hrsg.): *Detection and Remediation Technologies for Mines
and Minelike Targets III* Bd. 3392
SPIE – The International Society for Optical Engineering, 1998. –
<http://www.spie.org/>, S. 462–468
- [Gar03] GARROWAY, Allen N.:
Nuclear Quadrupole Resonance.
In: *Alternatives for landmine detection*.
RAND Corporation, 2003. –
<http://www.rand.org/>, Kapitel K, S. 179–189
- [GAS83] GRECHISHKIN, V. S. ; ANFEROV, V. P. ; SINJAVSKY, N. J.:
Adiabatic demagnetization and two-frequency methods in ^{14}N quadru-
pole resonance spectroscopy.
In: SMITH, J. A. S. (Hrsg.): *Advances in Nuclear Quadrupole Resonance*.

- John Wiley & Sons Ltd., 1983, Kapitel 1, S. 1–51
- [GBH97] GODFREY, Peter D. ; BROWN, Ronald D. ; HUNTER, Andrew N.:
The shape of urea.
In: *Journal of molecular structure*
413–414 (1997), September, S. 405–414
- [GBM⁺01] GARROWAY, A. N. ; BUSS, M. L. ; MILLER, J. B. ; SUITS, B. H.
; HIBBS, A. D. ; BARRALL, G. A. ; MATTHEWS, R. ; BURNETT,
L. J.:
Remote Sensing by Nuclear Quadrupole Resonance.
In: *IEEE transactions on geoscience and remote sensing* Bd. 39
IEEE, 2001, S. 1108–1118
- [Gäd03] GÄDKE, Achim:
Verstärkung von ¹⁴N-NQR Signalen mittels Doppelresonanzverfahren zur Landminendetektion.
Fachbereich Physik, Hochschulstraße 6, 64289 Darmstadt, Technische Universität Darmstadt, Diplomarbeit, September 2003
- [Gei98] GEIL, Burkhard:
Measurement of Translational Molecular Diffusion Using Ultrahigh Magnetic Field Gradient NMR.
In: *Concepts in Magnetic Resonance*
10 (1998), Nr. 5, S. 299–321
- [GL01] GAUTIER, B. ; LACROIX, F.:
Neutralisierung sichtbarer Minen mit Hilfe des Lasers.
In: *Räumung von Landminen: ISL-Projekt DeMiNe, Zeitraum 1997–2000.*
Postfach 1260, 79574 Weil am Rhein : ISL (Deutsch-französisches Forschungsinstitut Saint-Louis), Juni 2001. –
<http://www.isl.tm.fr/>, Kapitel 4.11, S. 51–55
- [Gol70] GOLDMAN, Maurice ; MARSHALL, W. (Hrsg.) ; WILKINSON, D. H. (Hrsg.):
Spin temperature and nuclear magnetic resonance in solids.
Oxford University Press, 1970
- [Gol01] GOLDMAN, Maurice:
Formal Theory of Spin–Lattice Relaxation.
In: *Journal of magnetic resonance*
149 (2001), S. 160–187

- [Gre92] GRECHISHKIN, V. S.:
NQR Device for Detecting Plastic Explosives, Mines, and Drugs.
In: *Applied Physics A – Solids and Surfaces*
55 (1992), S. 505–507
- [Gre94] GRECHISHKIN, V. S.:
Application of Multipulse Sequences in Remote NQR.
In: *Applied Physics A – Solids and Surfaces*
58 (1994), S. 63–65
- [GRF69] GRABAR, D. G. ; RAUCH, F. C. ; FANELLI, A. J.:
Observation of a Solid-Solid Polymorphic Transformation in 2,4,6-Trinitrotoluene.
In: *Journal of Physical Chemistry*
73 (1969), Oktober, Nr. 10, S. 3515–3516
- [Gro03] GRODZINS, Lee:
X-Ray backscatter.
In: *Alternatives for landmine detection*.
RAND Corporation, 2003. –
<http://www.rand.org/>, Kapitel L, S. 191–204
- [GRSS99] GALLAGHER, Hugh G. ; ROBERTS, Kevin J. ; SHERWOODC, John N. ; SMITH, Lorna A.:
A theoretical examination of the molecular packing, intermolecular bonding and crystal morphology of 2,4,6-trinitrotoluene in relation to polymorphic structural stability.
In: *Journal of materials chemistry*
7 (1999), Nr. 2, S. 229–235
- [GS96] GRECHISHKIN, V. S. ; SHPILEVOÏ, A. A.:
Indirect methods for studying nuclear quadrupole interactions in solids.
In: *Physics – Uspekhi*
39 (1996), Nr. 7, S. 713–725
- [GS97] GRECHISHKIN, V. S. ; SINYAVSKIÏ, N. Y.:
New technologies: nuclear quadrupole resonance as an explosive and narcotic detection technique.
In: *Physics – Uspekhi*
40 (1997), Nr. 4, S. 393–406
- [GSC⁺01] GARDON, Manuel ; SCHÖNLEBER, Andreas ; CHAPUIS, Gervais ; HOSTETTLER, Marc ; BONIN, Michel:
The lock-in phase in the urotropine–sebacic acid system.

- In: *Acta Crystallographica C*
57 (2001), S. 936–938
- [GTRA94] GOLOVINA, N. I. ; TITKOV, A. N. ; RAEVSKII, A. V. ; ATOVMYAN, L. O.:
Kinetics and Mechanism of Phase Transitions in the Crystals of 2,4,6-Trinitrotoluene and Benzotrifuroxane.
In: *Journal of Solid State Chemistry*
113 (1994), S. 229–238
- [Hah50] HAHN, E. L.:
Spin Echoes.
In: *Physical Review*
80 (1950), Nr. 4, S. 580–594
- [HB81] HIYAMA, Yukio ; BROWN, Theodore L.:
Determination of the ^{14}N electric field gradient tensor in the nitro group:
A single crystal nuclear double resonance study of p-nitrotoluene.
In: *Journal of chemical physics*
75 (1981), Juli, Nr. 1, S. 114–117
- [HBC⁺99] HIBBS, A. D. ; BARALL, G. A. ; CZIPOTT, P. V. ; DREW, A. J. ; GREGORY, D. ; LATHROP, D. K. ; LEE, Y. K. ; MAGNUSON, E. E. ; MATTHEWS, R. ; SKVORETZ, D. C. ; VIERKÖTTER, S. A. ; WALSH, D. O.:
Detection of TNT and RDX landmines by stand-off nuclear quadrupole resonance.
In: *Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets IV* Bd. 3710
SPIE – The International Society for Optical Engineering, 1999. –
<http://www.spie.org/>, S. 454–463
- [HBC⁺8a] HIBBS, A. D. ; BARALL, G. A. ; CZIPOTT, P. V. ; LATHROP, D. K. ; LEE, Y. K. ; MAGNUSON, E. E. ; MATTHEWS, R. ; VIERKÖTTER, S. A.:
Landmine Detection by Nuclear Quadrupole Resonance.
In: *Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets III* Bd. 3392
SPIE – The International Society for Optical Engineering, 1998. –
<http://www.spie.org/>, S. 522–532
- [HBC⁺8b] HIBBS, A. D. ; BARALL, G. A. ; CZIPOTT, P. V. ; DREW, A. J. ; LATHROP, D. K. ; LEE, Y. K. ; MAGNUSON, E. E. ; MATTHEWS, R. ; SKVORETZ, D. C. ; VIERKÖTTER, S. A.:

- Man portable mine detector using nuclear quadrupole resonance —
First year progress and test results.
In: *Detection of abandoned land mines* Bd. 458
IEE, 1998, S. 138–141
- [HH56] HERZOG, B. ; HAHN, E. L.:
Transient Nuclear Induction and Double Nuclear Resonance in Solids.
In: *Physical Review*
103 (1956), Nr. 1, S. 148–166
- [HH62] HARTMANN, S. R. ; HAHN, E. L.:
Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame.
In: *Physical Review*
128 (1962), Dezember, Nr. 5, S. 2042–2053
- [HK80] HIRSCHFELD, T. ; KLAINER, S. M.:
Short range remote NQR measurements.
In: *Journal of molecular structure*
58 (1980), S. 63–77
- [JD03] JACOBS, Alan ; DUGAN, Edward:
X-Ray backscatter.
In: *Alternatives for landmine detection*.
RAND Corporation, 2003. —
<http://www.rand.org/>, Kapitel M, S. 205–223
- [JHR03] JENKINS, Thomas F. ; HEWITT, Alan D. ; RANNAY, Thomas A.:
Electrochemical Methods.
In: *Alternatives for landmine detection*.
RAND Corporation, 2003. —
<http://www.rand.org/>, Kapitel Q, S. 255–263
- [KA04] KIMMICH, Rainer ; ANOARDO, Esteban:
Field-cycling NMR relaxometry.
44 (2004), S. 257–320
- [KAF⁺05] KRUK, D. ; ALTMANN, J. ; FUJARA, F. ; GÄDKE, A. ; NOLTE, M. ;
PRIVALOV, A. F.:
Analysis of ^1H – ^{14}N polarization transfer experiments in molecular crystals.
In: *Journal of Physics: Condensed Matter*
17 (2005), S. 519–533
- [Küc99] KÜCHENMEISTER, Thomas:

- Gute Mine – Böse Mine?! Warum auch Anti-Fahrzeugminen verboten werden sollten.*
 Rykestr. 13, 10405 Berlin : Deutscher Initiativkreis für das Verbot von Landminen, November 1999. –
<http://www.landmine.de/>
- [KDLS04] KING, J. D. ; DE LOS SANTOS, A.:
 Development and Evaluation of Magnetic Resonance Technologies, Particulary NMR, for Detection of Explosives.
 In: *Applied Magnetic Resonance*
 25 (2004), Nr. 3-4, S. 535–565
- [Kim97] KIMMICH, R.:
NMR: Tomography, Diffusometry, Relaxometry.
 Springer Verlag, 1997. –
 ISBN 3–540–61822–8
- [Kin97] KING, Colin (Hrsg.):
Jane's Mines and Mine Clearance.
 Erste Ausgabe.
 UK, 1997. –
 ISBN 0–7106–2441–7
- [KM91] KÖHLER, Josef ; MEYER, Rudolf:
Explosivstoffe.
 7. überarbeitete und erweiterte Auflage.
 VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1991. –
 ISBN 3–527–28327–7
- [KSC95] KAMPERMANN, S. P. ; SABINE, T. M. ; CRAVEN, B. M.:
 Hexamethylenetetramine: Extinction and Thermal Vibrations from Neutron Diffraction at Six Temperature.
 In: *Acta Crystallographica A*
 (1995), S. 489–497
- [Lan03] LANDMINE MONITOR CORE GROUP:
Landmine Monitor - Towards a mine-free world.
 Internationale Kampagne zur Ächtung von Landminen (ICBL), 2003. –
<http://www.icbl.org/lm/2003/>. –
 ISBN 1–56432–287–4
- [Lap00] LAPACK - Linear Algebra PACKage.
<http://www.netlib.org/lapack/index.html>.
 2000. –

Bibliothek für lineare Algebra

- [Lip99] LIPS, Oliver:
Aufbau eines NMR-Field-Cycling-Spektrometers, Universität Dortmund, Diplomarbeit, 1999
- [Lip04] LIPS, Oliver:
NMR-Untersuchungen an schnellen Ionenleitern vom LaF_3 -Typ, Technische Universität Darmstadt, Dissertation, 2004
- [LPDF01] LIPS, O. ; PRIVALOV, A. F. ; DVINSKIKH, S. V. ; FUJARA, F.:
Magnet Design with High B_0 Homogeneity for Fast-Field-Cycling NMR Applications.
In: *Journal of magnetic resonance*
149 (2001), S. 22–28
- [LPT02] LUZNIK, J. ; PIRNAT, J. ; TRONTELJ, Z.:
Polarization enhanced ^{14}N NQR detection with a nonhomogeneous magnetic field.
In: *Solid State Communications*
121 (2002), S. 653–656
- [MB4b] MILLER, Joel B. ; BARRALL, Geoffrey A.:
Explosive Detection with Nuclear Quadrupole Resonance.
In: *American Scientist*
93 (2004), S. 50–57
- [McF03] MCFEE, John E.:
Neutron Technologies.
In: *Alternatives for landmine detection*.
RAND Corporation, 2003. –
<http://www.rand.org/>, Kapitel N, S. 225–237
- [Mea98] MEADOWS, Micheal:
Precession and Sir Joseph Larmor.
In: *Concepts in Magnetic Resonance*
11 (1998), Dezember, Nr. 4, S. 239–241
- [MG1b] MILLER, G. R. ; GARROWAY, A. N.:
A Review of the Crystal Structures of Common Explosives, Part I:
RDX, HMX, TNT, PETN, and Tetryl
/ Naval Research Laboratory.
4555 Overlook Avenue, SW, Washington, DC 20375-5320, Oktober 2001
(NRL/MR/6120-01-8585). – Bericht

- [MG4a] MILLER, J. B. ; GARROWAY, A. N.:
Application of Adiabatic Half Passage to NQR.
In: *Applied Magnetic Resonance*
25 (2004), Nr. 3-4, S. 475–483
- [Mic99] MICROSOFT CORPORATION.
Encarta 99 Enzyklopädie.
CD-ROM.
1999
- [MLM⁺03] MACDONALD, Jaqueline ; LOCKWOOD, J. R. ; MCFEE, John ; ALTS-
HULER, Thomas ; BROACH, Thomas ; CARIN, Lawrence ; HARMON,
Russel ; RAPPAPORT, Carey ; SCOTT, Waymond ; WEAVER, Ri-
chard:
Alternatives for landmine detection.
RAND Corporation, 2003. –
<http://www.rand.org/>. –
ISBN 0–8330–3301–8
- [MOSH66] MATZKANIN, G. A. ; O’NEAL, T. N. ; SCOTT, T. A. ; HAIGH, P. J.:
Temperature and Pressure Dependence of the Nuclear Quadrupole Re-
sonance of ^{14}N in $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.
In: *Journal of chemical physics*
44 (1966), Juni, Nr. 11, S. 4171–4177
- [Moz00] MOZJOUKHINE, G. V.:
The Two–Frequency Nuclear Quadrupole Resonance for Explosive De-
tection.
In: *Applied Magnetic Resonance*
18 (2000), S. 527–535
- [Moz03] MOZJOUKHINE, G. V.:
Application of the Spherical Tensor Method for Two–Frequency Pure
NQR of Spin $I = 1$ Nuclei.
In: *Applied Magnetic Resonance*
22 (2003), S. 31–46
- [MR4b] MIKHALTSEVITCH, V. T. ; RUDAKOV, T. N.:
On the NQR detection of nitrogenated substances by multi–pulse se-
quences.
In: *Physica Status Solidi b*
241 (2004), Nr. 2, S. 411–419

- [MRF⁺4a] MIKHALTSEVITCH, V. T. ; RUDAKOV, T. N. ; FLEXMAN, J. H. ; HAYES, P. A. ; CHISHOLM, W. P.:
Mulipulse Sequences for Explosive Detection by NQR under Conditions of Magnetoacoustic and Piezoelectric Ringing.
In: *Applied Magnetic Resonance*
25 (2004), Nr. 3-4, S. 449–465
- [MSG1a] MILLER, J. B. ; SUITS, B. H. ; GARROWAY, A. N.:
Circularly Polarized RF Magnetic Fields for Spin–1 NQR.
In: *Journal of magnetic resonance*
151 (2001), S. 228–234
- [NAA⁺01] NOLTE, M. ; ALTMANN, J. ; ANFEROV, V. ; FUJARA, F. ; PRIVALOV, A. P.:
NQR–Detektion von TNT zur humanitären Minenräumung.
In: *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*.
Hamburg : Physik–Verlag GmbH, März 2001. –
<http://www.dpg-tagungen.de/>, S. 484
- [Nat97] NATIONAL GROUND INTELLIGENCE CENTER:
Mine Facts Data Base
/ U. S. Department of Defense.
1997.
– Forschungsbericht
- [Nel04] NELSON, Laura:
Plants to uncover landmines
/ Nature.
2004.
– Nature Science Update.
<http://www.nature.com/nsu/040126/040126-10.html>
- [Noa86] NOACK, F.:
NMR Field–Cycling Spektroskopie: Principles and Applications.
In: *Progress in NMR Spectroscopy*
18 (1986), S. 171–276
- [Nog88] NOGAJ, B.:
Complete Computer Analysis of NQR Data.
In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan*
61 (1988), S. 2615–2622
- [Nol99] NOLTE, Markus:

Neukonzeption der Prozesssteuerung von NMR-Spektrometern, Universität Dortmund, Diplomarbeit, Juni 1999

- [NPA⁺02] NOLTE, Markus ; PRIVALOV, Alexei ; ALTMANN, Jürgen ; ANFEROV, Vladimir ; FUJARA, Franz:
¹H—¹⁴N cross-relaxation in trinitrotoluene — a step toward improved landmine detection.
 In: *Journal of Physics D: Applied Physics*
 35 (2002), S. 1–4
- [NWN04] NESTLE, Nikolaus ; WALASZEK, Bernadeta ; NOLTE, Markus:
 Reduced apparent longitudinal relaxation times in slice-selective experiments in strong magnetic field gradients.
 In: *Journal of magnetic resonance*
 168 (2004), S. 46–52
- [ONta] OSTAFIN, M. ; NOGAJ, B.:
 Temperature dependance of ¹⁴N-NQR Spectra in commercial 2,4,6-trinitrotoluene (TNT).
 In: *Molecular Physics Report*
 29 (2000), S. 64–67
- [ONtb] OSTAFIN, M. ; NOGAJ, B.:
 Detection of Plastic Explosives in Luggage with ¹⁴N Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy.
 In: *Applied Magnetic Resonance*
 19 (2000), S. 571–578
- [Pak48] PAKE, G. E.:
 Nuclear Resonance Absorption in Hydrated Crystals: Fine Structure of the Proton Line.
 In: *Journal of chemical physics*
 16 (1948), S. 327–336
- [PRS00] PEIRSON, N. F. ; ROWE, M. D. ; SMITH, J. A. S.:
 State of the art in mine detection – An overview.
 In: *Demining Technology Information Forum Journal*
 DTIF – Demining Technology Information Forum, 2000. –
<http://maic.jmu.edu/dtif/Conferences/Ispra/>
- [PS95] PEIRSON, N. F. ; SMIT, J. A. S.
Method and apparatus for NQR testing a sample and pulse sequence for exciting NQR.
 U. K. Patent GB 9503807.1.

1995

- [PTV93] PRESS, William H. ; TEUKOLSKY, Saul A. ; VETTERLING, William T.:
Numerical Recipes in C.
Cambridge University Press, 1993. –
ISBN 0521431085
- [RB98] RUDAKOV, T. N. ; BELYAKOV, A. V.:
Modifications of the steady-state free-precession sequence for the de-
tection of pure nuclear quadrupole resonance.
In: *Journal of Physics D – Applied Physics*
31 (1998), S. 1251–1256
- [RBM7b] RUDAKOV, T. N. ; BELYAKOV, A. V. ; MIKHALTSEVICH, V. T.:
A low-frequency instrument for remote nuclear quadrupole resonance
experiments.
In: *Measurement Science and Technology*
8 (1997), S. 444–448
- [RHMC4b] RUDAKOV, T. N. ; HAYES, P. A. ; MIKHALTSEVITCH, V. T. ; CHIS-
HOLM, W. P.:
Methods for Optimizing the Detection of HMX by Nuclear Quadrupole
Resonance.
In: *Applied Magnetic Resonance*
25 (2004), Nr. 3-4, S. 501–512
- [RMF⁺4a] RUDAKOV, T. N. ; MIKHALTSEVITCH, V. T. ; FLEXMAN, J. H. ; HAYES,
P. A. ; CHISHOLM, W. P.:
Modified Multipulse Technique for the Effective Detection of Pure
Nuclear Quadrupole Resonance.
In: *Applied Magnetic Resonance*
25 (2004), Nr. 3-4, S. 467–474
- [RMS7a] RUDAKOV, T. N. ; MIKHALTSEVICH, V. T. ; SELCHIKHIN, O. P.:
The use of multi-pulse nuclear quadrupole resonance techniques for the
detection of explosives containing RDX.
In: *Journal of Physics D – Applied Physics*
30 (1997), S. 1377–1382
- [RS96] ROWE, M. D. ; SMITH, J. A. S.:
Mine detection by nuclear quadrupole resonance.
In: *The detection of Abandoned Land Mines* Bd. 431.
Edinburgh, England : EUREL, Oktober 1996. –
<http://www.eurel.org/>, S. 62–66

- [RS98] ROWE, M. D. ; SMIT, J. A. S.
MApparatus for and method of NQR testing a sample.
 U. K. Patent GB 9804931.5.
 1998

- [Sab03] SABATIER, James:
 Acoustic/Seismic Methods.
 In: *Alternatives for landmine detection.*
 RAND Corporation, 2003. –
<http://www.rand.org/>, Kapitel G, S. 149–154

- [SGM8a] SUITS, B. H. ; GARROWAY, A. N. ; MILLER, J. B.:
 Noise-Immune Coil for Unshielded Magnetic Resonance Measurements.
 In: *Journal of magnetic resonance*
 131 (1998), S. 154–158

- [SGM8b] SUITS, B. H. ; GARROWAY, A. N. ; MILLER, J. B.:
 Super-Q Detection of Transient Magnetic Resonance Signals.
 In: *Journal of magnetic resonance*
 132 (1998), S. 54–64

- [SGM8c] SUITS, B. H. ; GARROWAY, A. N. ; MILLER, J. B.:
 Surface and Gradiometer Coils near a Conducting Body: The Lift-off
 Effect.
 In: *Journal of magnetic resonance*
 135 (1998), S. 373–379

- [SGMS03] SUITS, B. H. ; GARROWAY, A. N. ; MILLER, J. B. ; SAUER, K. L.:
¹⁴N magnetic resonance for materials detection in the field.
 In: *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*
 24 (2003), S. 123–136

- [SH68] SLUSHER, R. E. ; HAHN, E. L.:
 Sensitive Detection of Nuclear Quadrupole Interactions in Solids.
 In: *Physical Review*
 166 (1968), Nr. 2, S. 332–347

- [SH75] STEVENS, E. D. ; HOPE, H.:
 Accurate Positional and Thermal Parameters of Hexamethylenetetra-
 mine from K-Shell X-ray Diffraction Data.
 In: *Acta Crystallographica A*
 31 (1975), S. 494–498

- [Sli96] SLICHTER, Charles P.:

- Springer Series in Solid-State Sciences. Bd. 1: Principles of Magnetic Resonance.*
Springer Verlag, 1996. –
ISBN 3-540-50157-6
- [Smi87] SMITH, J. A. S.:
Nuclear Quadrupole Interactions in Solids: A Survey.
In: *Berichte der Bunsengesellschaft Physikalische Chemie*
91 (1987), S. 1145–1157
- [Smi95] SMITH, J. A. S.:
Nitrogen-14 Quadrupole Resonance Detection of RDX and HMX based explosives.
In: *European Convention on Security and Detection* Bd. 408
IEE, 1995, S. 288–292
- [Smi1a] SMITH, J. A. S.:
Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy. General principles.
In: *Journal of chemical education*
48 (1971), Januar, Nr. 1, S. 39–49
- [Smi1b] SMITH, J. A. S.:
Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy. Part Two – Instruments.
In: *Journal of chemical education*
48 (1971), Februar, Nr. 2, S. A77–A89
- [Smi1c] SMITH, J. A. S.:
Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy. Part Three – Pulse Methods; Chemical Applications.
In: *Journal of chemical education*
48 (1971), März, Nr. 3, S. A147–A170
- [Smi1d] SMITH, J. A. S.:
Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy. Part Three – Chemical Applications (continued).
In: *Journal of chemical education*
48 (1971), April, Nr. 4, S. A243–A252
- [Sol55] SOLOMON, I.:
Relaxation Processes in a System of Two Spins.
In: *Physical Review*
99 (1955), Nr. 2, S. 559–565
- [SRDG03] SMITH, J. A. S. ; ROWE, M. D. ; DEAS, R. M. ; GASKELL, M. J.:

- Nuclear Quadrupole Resonance Detection of Landmines.
In: *Int. Conf. Requirements and Technologies for the Detection, Removal and Neutralization of Landmines and UXO*, 2003, S. 715–721
- [SRT99] SORESCU, Dan C. ; RICE, Betsy M. ; THOMPSON, Donald L.:
Molecular Packing and Molecular Dynamics Study of the Transferability of a Generalized Nitramine Intermolecular Potential to Non-Nitramine Crystals.
In: *Journal of Physical Chemistry A*
103 (1999), S. 989–998
- [SS98] STEPHENSON, D. ; SMITH, J. A. S.:
Nitrogen-14 quadrupole cross-relaxation.
In: *Proceedings of the Royal Society of London A*
416 (1998), S. 149–178
- [Stö92] STÖCKMANN, H.-J.:
Dichtematrizen und irreduzible Tensoren.
1992. –
Skript zur Vorlesung
- [Sta0a] STAUDT, Ulrich-Peter:
Historischer Abriss zur Entwicklung der Landminen.
In: *Wehrtechnischer Report – Landminen und deren Beseitigung*
(2000), Juni, Nr. 3, S. 12–14
- [Sta0b] STAUDT, Ulrich-Peter:
Verlegearten von Landminen und deren Auswirkungen.
In: *Wehrtechnischer Report – Landminen und deren Beseitigung*
(2000), Juni, Nr. 3, S. 15–17
- [Sta0c] STAUDT, Ulrich-Peter:
Militärisches Minenräumen.
In: *Wehrtechnischer Report – Landminen und deren Beseitigung*
(2000), Juni, Nr. 3, S. 18–20
- [Sto02] STORK, Holger:
Aufbau und Erprobung eines mechanischen Feldzyklus-NMR-Spektrometers, Technische Universität Darmstadt, Diplomarbeit, Dezember 2002
- [Su97] SELIGER, J. ; ŽAGAR, V.:
A New Nuclear-Quadrupole Double-Resonance Technique based on Solid Effect.

- In: *Zeitschrift für Naturforschung*
52a (1997), S. 337–342
- [Ver00] VEREINTE NATIONEN:
Aktivitäten der Vereinten Nationen gegen Landminen.
In: *Wehrtechnischer Report – Landminen und deren Beseitigung*
(2000), Juni, Nr. 3, S. 4–6
- [Ver03] VEREINTE NATIONEN:
Humanitarian mine action standard.
2003. –
<http://www.mineactionstandards.org/imas.htm>
- [VGS01] VRCELJ, Ranko M. ; GALLAGHER, Hugh G. ; SHERWOOD, John N.:
Polymorphism in 2,4,6-Trinitrotoluene Crystallized from Solution.
In: *Journal of the American Chemical Society*
123 (2001), S. 2291–2295
- [WB52] WANGSNESS, R. K. ; BLOCH, F.:
The Dynamical Theory of Nuclear Induction.
In: *Physical Review*
89 (1952), Nr. 4, S. 728–739
- [Wey01] WEY, P.:
Elemente zur statistischen Analyse von Landminen.
In: *Räumung von Landminen: ISL-Projekt DeMiNe, Zeitraum 1997–2000.*
Postfach 1260, 79574 Weil am Rhein : ISL (Deutsch-französisches Forschungsinstitut Saint-Louis), Juni 2001. –
<http://www.isl.tm.fr/>, Kapitel 4.1, S. 21–24
- [Wik] WIKIMEDIA DEUTSCHLAND E.V.
Wikipedia.
<http://de.wikipedia.org/>
- [WP52] WATKINS, G. D. ; POUND, R. V.:
The Pure Nuclear Electric Quadrupole Resonance of ^{14}N in Three Molecular Solids.
In: *Physical Review*
85 (1952), S. 1062
- [ZFG⁺99] ZHA, M. ; FERRARI, C. ; GENNARI, S. ; ZANOTTI, L. ; RAZZETTI, C. ; PAORICI, C.:
Semiopen Physical Vapour Transport Growth of Urotropine Crystals.

In: *Crystal Research and Technology*
34 (1999), Nr. 3, S. 311–318

- [Zhu98] ZHUKOV, S.:
Experience of demining in local conflicts.
In: *Foreign military review*
(1998), Juni, Nr. 6, S. 14–19. –
in russischer Sprache verfasst

„Verschiebe die Dankbarkeit nie.“

Albert Schweizer

„Was ist vergesslicher als Dankbarkeit?“

Friedrich Schiller

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen meinen Dank aussprechen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Zuerst geht mein Dank an Prof. Franz Fujara, der mir das interessante Thema dieser Arbeit vorschlug. Die bei der Arbeit an diesem Thema gewährten Freiheiten waren wohltuend und ermöglichten mir auch immer einen Blick über den Tellerrand.

Bei Dr. Alexei Privalov bedanke ich mich für die Hilfe im Labor und die sonstigen Aufmunterungen. Sein fast grenzenloser Optimismus sprang gelegentlich über.

Dr. Danuta Kruk danke ich für die Zusammenarbeit und Hilfe bei theoretischen Dingen und einem Teil der Simulationen.

Prof. Nikolaus Nestle und Achim Gädke danke ich für die diversen on- und off-topic Gespräche.

Für den Überblick über das Gebiet der Minendetektion und die Diskussionen möchte ich mich bei Dr. Jürgen Altmann bedanken.

Bei Boris Leu bedanke ich mich für die schöne Zeit beim Gespräch nach dem Mittagessen.

Bei Dr. Oliver Lips bedanke ich mich für Ratschläge zu verschiedenen, meist physikalischen Themen.

Weiterer Dank geht an Hannes Pahlke, der einen Teil dieses Werkes Korrektur gelesen hat.

Mein Dank gilt auch unserem Entwickler Herrn Haschka und unserem Techniker Herrn Plößer, an die man sich bei Problemen immer wenden konnte und auch schnell Hilfe bekam.

Dr. Manfred Kaiser vom Wehrwissenschaftliches Institut für Werk-, Explosiv- und Betriebsstoffe in Swisttal und Dr. Hans-Jürgen Scholz von der Wehrtechnischen Dienststelle 91 in Meppen danke ich für die Bereitstellung der Sprengstoffproben.

Ich danke auch allen anderen, die mir geholfen und meine Zeit angenehm haben erscheinen lassen und die ich hier nicht explizit erwähnt habe.

Besonders herzlich bedanken möchte ich mich natürlich auch bei meinen Eltern, meiner Freundin Cornelia Benz und ihren Eltern für die materielle und immaterielle Unterstützung.

Lebenslauf

Markus Nolte
Rodgaustraße 2b
64291 Darmstadt–Arheilgen

1. April 1974	geboren in Haltern am See, Nordrhein-Westfalen
1980–1984	Eichendorff-Grundschule in Haltern am See
1984–1990	Städtische Realschule in Haltern am See
1990–1993	Städtisches Gymnasium in Haltern am See
1993	Abitur
1993–1999	Studium der Physik an der Universität Dortmund
1999	Abschluss des Physikstudiums mit Diplom
seit November 1999	Doktorand am Institut für Festkörperphysik der Technischen Universität Darmstadt

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Bisher habe ich noch keinen Promotionsversuch unternommen.

Darmstadt, den 12. Juli 2005

(Markus Nolte)